



# Effet de la temperature sur les mécanismes d'interaction entre l'ion uranyle et l'oxophosphate de zirconium

Maria Guadalupe Almazan-Torres

## ► To cite this version:

Maria Guadalupe Almazan-Torres. Effet de la temperature sur les mécanismes d'interaction entre l'ion uranyle et l'oxophosphate de zirconium. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Paris Sud - Paris XI, 2007. Français. NNT : . tel-00145065

**HAL Id: tel-00145065**

**<https://theses.hal.science/tel-00145065>**

Submitted on 7 May 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 8622

<p><b>UNIVERSITE PARIS-SUD</b> <b>U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY</b></p>
---------------------------------------------------------------------------

**THESE**

Présentée

Pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE DE PARIS XI ORSAY**

Par

**Maria Guadalupe ALMAZAN TORRES**

Sujet :

***EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LES  
MECANISMES D'INTERACTION ENTRE L'ION URANYLE  
ET L'OXOPHOSPHATE DE ZIRCONIUM***

**Thèse soutenue le 9 mars 2007 devant la Commission d'examen :**

M.	Eric SIMONI	Directeur de Thèse
M.	Michel FEDOROFF	Rapporteur
M.	Nicolas MARMIER	Rapporteur
Mme.	Nelly TOULHOAT	Examinatrice
M.	Eduardo ORDOÑEZ REGIL	Examineur
Mme.	Marie-Christine CHARBONNEL	Invitée
M.	Romuald DROT	



## **REMERCIEMENTS**

En premier lieu, je tiens à remercier Madame Solange HUBERT pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire de Radiochimie à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay.

Je tiens à exprimer ma gratitude au Gouvernement de Mexique pour leur support financier à travers des institutions CONACyT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) et SEP (Secretaría de Educación Pública).

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur Eric SIMONI pour m'avoir fait confiance en acceptant de diriger cette thèse. Qu'il soit remercié aussi pour m'avoir fait partager ses connaissances scientifiques et pour répondre patiemment à toutes mes attentes administratives. Je n'oublierai jamais tous ses conseils.

Mes remerciements s'adressent conjointement à Madame Florence MERCIER et Monsieur Romuald DROT pour la qualité de leur encadrement. Leurs remarques, leurs conseils et leur soutien pendant ce temps, ont été fondamentaux pour mener à bien mon travail. Je souhaite aussi exprimer mon respect et ma gratitude à M. Romuald DROT pour son aide aussi bien dans le travail que personnel.

Un grand merci à Monsieur Eduardo ORDOÑEZ REGIL pour m'avoir fait confiance en me donnant l'opportunité de travailler dans le groupe de Radiochimie au travers de sa collaboration IPN-ININ. Ses conseils auront été précieux tout au long de ce temps. Qu'il soit remercié aussi pour avoir accepté de participer à mon jury. Que Madame Marisela FERNANDEZ VALVERDE soit également remerciée pour son amitié et son soutien lors mes premiers jours en France.

Je tiens à remercier Monsieur Michel FEDOROFF, ainsi que Monsieur Nicolas MARMIER pour avoir bien voulu participer à mon jury de thèse en tant que rapporteurs. Que Madame Nelly TOULHOAT soit également remerciée pour participer à cette même commission d'examen.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Madame Marie-Christine CHARBONNEL pour m'avoir accueillie dans son laboratoire au Commissariat à l'Energie Atomique sur le site de Marcoule. Que Madame Nathalie BOUBALS et Monsieur Sébastien GARCIA-ARGOTE soient aussi remerciés pour l'aide et le soutien lors de mon stage à Marcoule.

D'autres personnes ont contribué également à ce travail. Je remercie Monsieur Frédéric MISERQUE du Commissariat à l'Energie Atomique sur le site de Saclay, ainsi que Monsieur Jacques

LAMBERT du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement de Nancy pour m'avoir permis de réaliser des analyses XPS. Que Monsieur Jérôme RITT de l'IRSN de Fontenay-aux-Roses, ainsi que Madame Valérie BOSSE et Monsieur FATTAHI de l'Ecole des Mines de Nantes soient également remerciés pour avoir accepté de réaliser des mesures ICP-MS.

Je remercie Monsieur Gérard LAGARDE pour son aide précieuse dans les expériences de SLRT. J'associe à ces remerciements l'ensemble des personnes du Groupe de Radiochimie de l'IPN : Mesdames Nicole BARRE, Céline CANNES, Blandine FOUREST, Claire LE NAOUR, ainsi que Messieurs Nicolas DACHEUX, Ahmet ÖZGÜMÜŞ, Didier TRUBERT, Jérôme ROQUES et Vladimir SLADKOV. Que Mmes Jocelyne RUE et Nicole TOURNE soient également remerciées pour leur soutien et leur aide dans toutes les démarches administratives.

J'exprime ma sympathie aux thésards du laboratoire que j'ai pu rencontrer pendant ce temps : Guillaume HEISBOURG, Nicolas CLAVIER, Olivier TERRA, Johan VANDEBORRE « Papa Johan », Claire TAMAIN, Nicolas FINCK, Hadrien PERRON, Genoveva GARCIA ROSALES, Maria Vita DI GIANDOMENICO, Erwan DU FOU DE Kerdaniel, Nina HINGANT, Maria Olga SORNEIN et Thu-Hang PHAM. Que Natalia BOUDANOVA soit aussi remerciée pour leur amitié.

J'associe à ces remerciements mes compatriotes Pili<sup>†</sup>, Edna, Rafael, Geno et Sonia pour leur amitié, leur soutien et en particulier pour m'avoir fait sentir proche de mon pays.

Mes plus grandes remerciements s'adressent à tous ceux qui me sont très chers : ma grand-mère Facunda, mes sœurs Eva et Inés, mes frères Fernando, Benito et Quintin, mes neveux Alberto, Christian et Edgar, mes nièces Andrea, Aide, Cynthia, Monse et Gaby et toute ma nombreuse Famille. Je ne peux pas oublier l'être qui est près de moi jour après jour, qui me soutient et qui me donne son amour, grâce à toi mon Ange.

**YOLCHIKAU**

*A mes parents*

*Benito et Magdalena*



# ***SOMMAIRE***





# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU MATÉRIAU.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU MATÉRIAU.....</b>	<b>5</b>
I.1.1. L'OXOPHOSPHATE DE ZIRCONIUM, $Zr_2O(PO_4)_2$ .....	6
I.1.2. SYNTHÈSE DU MATÉRIAU.....	7
I.1.3. CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU MATÉRIAU.....	8
I.1.3.1. Diffraction des Rayons X.....	8
I.1.3.2. Spectroscopie Infrarouge.....	9
I.1.4. CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE DU MATÉRIAU.....	10
I.1.4.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	11
I.1.4.2. Détermination de la surface spécifique .....	12
I.1.5. DISSOLUTION DU MATÉRIAU.....	12
I.1.6. CARACTÉRISATION DE LA SURFACE PAR XPS.....	13
<b>I.2. DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS ACIDO-BASIQUES DE LA SURFACE.....</b>	<b>17</b>
I.2.1. DÉTERMINATION DU POINT DE CHARGE NULLE (PCN).....	17
I.2.1.1. Choix des conditions expérimentales .....	18
I.2.1.2. Protocole expérimental.....	19
I.2.1.3. Résultats et discussion.....	19
I.2.2. DÉTERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITÉ DE SURFACE.....	21
I.2.2.1. Acquisition des courbes de titrage potentiométrique .....	22
I.2.2.1.1. Choix des conditions expérimentales.....	22
I.2.2.1.2. Protocole expérimental.....	22
I.2.2.2. Détermination de la densité de sites de surface.....	23
I.2.2.3. Choix du modèle décrivant l'interface solide-solution.....	25
I.2.2.4. Le modèle à capacitance constante.....	26
I.2.2.5. Détermination des paramètres ajustables .....	29
I.2.2.5.1. Constantes d'acidité de surface.....	29
I.2.2.5.2. Concentration totale des sites de surface.....	30
I.2.2.5.3. Capacité de surface.....	30

I.2.2.6. Produit ionique de l'eau.....	32
I.2.2.7. Description du code de calcul FITEQL.....	33
I.2.2.8. Simulation des courbes de titrages potentiométriques.....	33
I.2.3. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES.....	36
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>39</b>
 <b>CHAPITRE II. SORPTION DES IONS URANYLE SUR <math>Z_2O(PO_4)_2</math>: SAUT DE SORPTION ET ETUDE SPECTROSCOPIQUE.....</b>	<b>43</b>
 <b>II.1. SORPTION DES IONS URANYLE SUR <math>Zr_2O(PO_4)_2</math> EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....</b>	<b>43</b>
II.1.1. DEFINITION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	44
II.1.1.1. Choix du sel de fond et force ionique.....	44
II.1.1.2. Définition des phénomènes cinétiques.....	44
II.1.1.3. Choix de la concentration initiale en ions uranyle.....	45
II.1.2. PROTOCOLE DES EXPERIENCES DE SORPTION.....	46
II.1.2.1. Protocole expérimental de sorption à température ambiante.....	46
II.1.2.2. Protocole expérimental de sorption pour des températures allant de 50°C à 90°C.....	47
II.1.2.3. Détermination du taux de sorption : Analyse par scintillation liquide $\alpha$ .....	47
II.1.3. SAUT DE SORPTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	48
II.1.4. SPECIATION DE L'ION URANYLE EN SOLUTION.....	51
II.1.4.1. Correction de la température des constantes de formation des espèces uranyle aqueuses.....	52
II.1.4.2. Calcul de la distribution des espèces uranyle aqueuses en fonction de la température.....	54

<b>II.2. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA SORPTION DE L'ION URANYLE SUR <math>Zr_2O(PO_4)_2</math></b>	<b>56</b>
II.2.1. SPECTROSCOPIE LASER A RESOLUTION TEMPORELLE (SLRT).....	56
II.2.1.1. Analyses SLRT.....	56
II.2.1.2. Résultats et discussion.....	59
II.2.2. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DE RAYONS X (EXAFS).....	71
II.2.2.1. Analyse EXAFS.....	71
II.2.2.2. Résultats et discussion.....	72
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>75</b>
 <b>CHAPITRE III. APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA SORPTION DES IONS URANYLE SUR LA SURFACE DE <math>Zr_2O(PO_4)_2</math></b>	 <b>81</b>
<b>III.1. DETERMINATION D'ENTHALPIE DE REACTION : VAN'T HOFF vs. MICROCALORIMETRIE.....</b>	<b>81</b>
<b>III.2. ENTHALPIE DE SORPTION UTILISANT LA RELATION DE VAN'T HOFF.....</b>	<b>86</b>
III.2.1. SIMULATION DES SAUTS DE SORPTION .....	86
III.2.2. DETERMINATION DES ENTHALPIES DE SORPTION .....	89
<b>III.3. MICROCALORIMETRIE.....</b>	<b>91</b>
III.3.1. CHOIX DE CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	91
III.3.2. MESURES CALORIMETRIQUES.....	93
III.3.2.1. Mesure de chaleur d'hydratation du solide.....	93
III.3.2.2. Mesures de chaleurs de réaction.....	94
III.3.3. RESULTATS ET DISCUSSION.....	95
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>99</b>
 <b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	 <b>105</b>
<b>ANNEXE A. DESCRIPTION AUTOCLAVE.....</b>	<b>109</b>
<b>ANNEXE B. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES.....</b>	<b>111</b>
<b>ANNEXE C. DESCRIPTION DU MICRACALORIMETRE.....</b>	<b>117</b>



# ***TABLE DES ILLUSTRATIONS***



## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.	Caractéristiques cristallographiques de la phase $Zr_2O(PO_4)_2$ .....	6
Tableau 2.	Valeurs des énergies de liaison des électrons O1s pour des échantillons non sorbés. (Conditions d'hydratation des échantillons : milieu $NaClO_4$ 0,1 M, $T=25^\circ C$ , 15 g/L, filtrés et séchés).....	16
Tableau 3.	Variation du point de charge nulle de $Zr_2O(PO_4)_2$ en fonction de la température, déterminé par des titrages en masse en milieu $NaClO_4$ 0,1M.....	20
Tableau 4.	Valeurs du produit ionique de l'eau aux températures étudiées dans ce travail : valeurs standards ( $I=0$ ) et valeurs corrigés de la force ionique ( $I=0,1$ M).....	32
Tableau 5.	Constantes d'acidité de surface issues de la modélisation des courbes de titrages potentiométriques de $Zr_2O(PO_4)_2$ aux différentes températures étudiées. Valeurs de la capacité de surface et produit ionique de l'eau permettant le meilleur ajustement des courbes, et valeurs du point de charge nulle.....	34
Tableau 6.	Grandeurs thermodynamiques associées aux réactions acido-basiques de la surface de $Zr_2O(PO_4)_2$ .....	38
Tableau 7.	Constantes de formation des espèces hydrolysées de U(VI) calculées à différentes températures ( $50-75^\circ C$ ) et à force ionique nulle. Les constantes de formation à $25^\circ C$ sont données d'après Grenthe et al [14,15,18].....	53
Tableau 8.	Caractéristiques des échantillons analysés par SLRT : U(VI) sorbé sur $Zr_2O(PO_4)_2$ en milieu $NaClO_4$ 0,1 M (rapport solide/solution de 15 g/L, concentration initiale d'U(VI) en solution de $6.10^{-5}$ M).....	57
Tableau 9.	Position de maxima de longueur d'onde des pics des spectres de fluorescence d'uranium acquis à différents retards.....	63
Tableau 10.	Valeurs de temps de vie de l'U(VI) pour des systèmes utilisés comme références dans cette étude. (milieu : $NaClO_4$ , $pH = \sim 3,0$ ).....	64
Tableau 11.	Temps de vies correspondant à l'uranyle sorbé sur $Zr_2O(PO_4)_2$ pour des différents pH et températures. (Conditions expérimentales de préparation des échantillons : $NaClO_4$ 0,1 M, rapport solide/solution 15 g/L, $[U(VI)]_{initiale} = 6 \times 10^{-5}$ M).....	65
Tableau 12.	Résultats de la simulation des oscillations EXAFS de l'uranyle sorbé sur $Zr_2O(PO_4)_2$ à $pH=3$ en milieu $NaClO_4$ 0,1M et concentration initiale en uranium égale à $10^{-3}$ M.....	73
Tableau 13.	Grandeurs thermodynamiques associées à la sorption de cations sur la surface de différents matériaux (argiles, oxydes, phosphates).....	85



Tableau 14. Constantes de formation des complexes d'uranyle sur $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ à températures de : a) 25°C, b) 50°C, c) 50°C et d) 90°C. (Conditions expérimentales : milieu $\text{NaClO}_4$ 0,1 M, 15 g/L, concentration en uranium initiale égale à $6.10^{-5}\text{M}$ .).....	87
Tableau 15. Grandeurs thermodynamiques associées à la sorption des ions uranyle sur $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ .....	90
Tableau 16. Chaleurs de réaction mesurées expérimentalement ( $Q_{\text{globale}}$ ), chaleurs de sorption après correction des chaleurs de dilution ( $Q_{\text{sorption}}$ ), nombre de moles d'uranium sorbé ( $n_{\text{U(VI)}}$ ), taux de sorption pour les différents pH étudiés.....	97

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.	Face (100) de la phase $Zr_2O(PO_4)_2$ d'après Gebert et al [1] .....	7
Figure 2.	Diagramme de diffraction des rayons X par la poudre du solide synthétisé. Indexation des principales raies de diffraction de $Zr_2O(PO_4)_2$ : JCPDS 70-0888. Les flèches en pointillés indiquent la position des principales raies de la phase $ZrP_2O_7$ : JCPDS no. 24-1490.....	9
Figure 3.	Spectre infrarouge de $Zr_2O(PO_4)_2$ .....	10
Figure 4.	Clichés MEB de $Zr_2O(PO_4)_2$ obtenus pour différents grossissements .....	11
Figure 5.	Concentration en zirconium total des suspensions de $Zr_2O(PO_4)_2$ en fonction du pH (milieu $NaClO_4$ 0,1 M, rapport masse/volume de 15 g/L, agitation : 48 heures à 90°C).....	13
Figure 6.	Spectres XPS correspondant au pic O1s des échantillons non sorbés. (Conditions d'hydratation des échantillons : milieu $NaClO_4$ 0,1 M ajusté à différents pH, T=25°C, 15 g/L, filtrés et séchés).....	15
Figure 7.	Titrages en masse de $Zr_2O(PO_4)_2$ effectués avec différents sel de fond et à température ambiante. ....	20
Figure 8.	Titrage en masse de $Zr_2O(PO_4)_2$ en milieu $NaClO_4$ 0,1M aux températures : a) 25°C, b) 50°C, c) 75°C, d) 90°C.....	21
Figure 9.	Nombre de moles d'ions $OH^-$ ajoutés en fonction du nombre de moles d'ions $OH^-$ dosés pour le blanc et la suspension de $Zr_2O(PO_4)_2$ en milieu $NaClO_4$ 0,1M à 25°C .....	25
Figure 10.	Modélisation des courbes de titrages potentiométriques de $Zr_2O(PO_4)_2$ aux températures de : a) 25°C, b) 50°C, c) 75°C, d) 90°C. (Conditions expérimentales : milieu $KNO_3$ 0,1 M, concentration du solide en suspension 100 g/L). Courbe expérimental ( $\square$ ) et courbe calculée (—) .....	35
Figure 11.	Dépendance avec la température des constantes de déprotonation des sites de surface de $Zr_2O(PO_4)_2$ .....	37
Figure 12.	Saut de sorption de l'ion uranyle sur $Zr_2O(PO_4)_2$ en milieu $NaClO_4$ 0,1 M aux températures : a) 25°C, b) 50°C, c) 75°C et d) 90°C. (Rapport masse/volume 15g/L, concentration initiale d' $U(VI)$ en solution égale à $6.10^{-5}$ M).....	49
Figure 13.	Diagrammes de répartition des espèces de U(VI) en milieu $NaClO_4$ 0,1 M aux températures : (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 75°C et (d) 90°C. Concentration initiale d' $U(VI)$ en solution égale à $6.10^{-5}$ M.....	55
Figure 14.	Spectres de fluorescence de l'ion uranyle sorbé sur $Zr_2O(PO_4)_2$ en fonction du pH pour des températures de : a)25°C, b)50°C, c) 75°C et d) 90°C. (Conditions expérimentales de préparation des échantillons : $NaClO_4$ 0,1 M, rapport solide/solution 15 g/L, $[U(VI)]_{initiale} = 6.10^{-5}$ M).....	60

Figure 15.	Spectres d'émission de fluorescence de l'ion uranyle sorbé sur $Zr_2O(PO_4)_2$ en fonction de la température, pour des pH de : a) $3,0 \pm 0,2$ , b) $4,1 \pm 0,2$ et c) $4,9 \pm 0,2$ . (Conditions expérimentales de préparation des échantillons : $NaClO_4$ 0,1 M, rapport solide/solution 15 g/L, $[U(VI)]_{initiale} = 6 \cdot 10^{-5} M$ ).....	61
Figure 16.	Spectres de fluorescence de l'ion uranyle sorbé sur $Zr_2O(PO_4)_2$ en fonction du temps. Ces spectres ont été acquis à température ambiante et avec différents temps de retard (3 $\mu s$ , 300 $\mu s$ et 500 $\mu s$ ) après excitation laser de longueur d'onde de 430 nm. a) pH 4,1 $T=25^\circ C$ , b) pH 3,1 $T=50^\circ C$ .....	63
Figure 17.	Comparaison des spectres de fluorescence de l'ion uranyle sorbé sur $Zr_2O(PO_4)_2$ d'un échantillon in situ et de la poudre sèche. Ces spectres ont été acquis avec un retard de 3 $\mu s$ après excitation laser de longueur d'onde de 430 nm et pour des températures de a) $25^\circ C$ , b) $90^\circ C$ .....	67
Figure 18.	Comparaison des spectres de fluorescence de l'ion uranyle sorbé sur $Zr_2O(PO_4)_2$ des échantillons in situ en fonction de la température. Ces spectres ont été acquis avec un retard de 3 $\mu s$ après excitation laser de longueur d'onde de 430 nm, aux températures de $25^\circ C$ et $90^\circ C$ . ....	67
Figure 19.	Spectre XPS de l'uranyle sorbé sur $Zr_2O(PO_4)_2$ . Evolution du pic photoélectrique $U4f_{7/2}$ en fonction du temps d'exposition au faisceau. (Conditions expérimentales de préparation de l'échantillon : $NaClO_4$ 0,1 M, pH=6,0, rapport solide/solution 15 g/L, $[U(VI)]_{initiale} = 6 \times 10^{-5} M$ ).....	70
Figure 20.	Module de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS de l'échantillon d'uranyle sorbé sur $Zr_2O(PO_4)_2$ à pH 3 en milieu $NaClO_4$ 0,1M et concentration initiale en uranium égale à $10^{-3} M$ .....	73
Figure 21.	Simulation du saut de sorption de l'ion uranyle sur $Zr_2O(PO_4)_2$ aux températures de : a) $25^\circ C$ , b) $50^\circ C$ , c) $50^\circ C$ et d) $90^\circ C$ . (■) : point expérimentaux, (—) : courbe calculée. (Conditions expérimentales : milieu $NaClO_4$ 0,1 M, 15 g/L, $[U(VI)]_{initiale} = 6 \cdot 10^{-5} M$ .).....	88
Figure 22.	Dépendance avec la température des constantes de formation des complexes de surface de l'ion uranyle sur $Zr_2O(PO_4)_2$ .....	89
Figure 23.	Diagramme de répartition des espèces d' $U(VI)$ en milieu $NaClO_4$ 0,1 M, concentration initiale en uranium égal à $1,2 \cdot 10^{-4} M$ et température ambiante.....	92
Figure 24.	Comparaison des signaux acquis après l'ajout calorimétrique : (---) à la solution du sel de fond ( $NaClO_4$ 0,1 M, pH 3,0) et (—) à la suspension (45 mg de solide avec 3 ml de $NaClO_4$ 0,1 M à pH 3,0). (Ajout : 14 $\mu L$ de solution d'uranium 0,025 M ajustée à pH 3,0).....	96
Figure 25.	Schéma de l'autoclave à haute température.....	110
Figure 26.	Dispositif expérimental de spectrofluorimétrie laser.....	112
Figure 27.	Schéma de principe du dispositif expérimental XPS. Canne porte échantillon pouvant se pivoter de 0 à $90^\circ C$ (1), chambre d'analyse (3), canon à ions (4), source de rayons X (5), caméra (6) et multiplicateur d'électrons (7).....	114

Figure 28.	<i>Spectre d'absorption X au seuil <math>L_{III}</math> de l'uranium (d'énergie notée <math>E_0</math> et égale à 17166 eV).....</i>	115
Figure 29.	<i>Canne de titrage équipée d'une cellule de mesure de 4 mL et d'un moteur permettant l'agitation du milieu réactionnel au moyen d'une turbine.....</i>	118
Figure 30.	<i>Vue général du microcalorimètre TAM (Thermal Activity Monitor). Celui-ci comprend un bain thermostaté et sa connexion vers le bain principal, le puits et le dispositif de mesure de chaleurs, un tableau de contrôle des paramètres.....</i>	119



# ***INTRODUCTION***

## ***GENERALE***



## INTRODUCTION GENERALE

Les phénomènes de sorption ont fait l'objet de nombreuses études portant sur la décontamination et la migration des métaux lourds et en particulier sur l'évaluation d'un stockage à long terme des radionucléides provenant des déchets issus du cycle électronucléaire. Le principe du stockage de déchets à vie longue repose sur l'établissement de différentes barrières entre les déchets contenant les radionucléides et la biosphère. Ces barrières doivent être efficaces durant plusieurs milliers d'années. De façon synthétique, on peut distinguer : la barrière ouvragée et la barrière géologique naturelle. Ces barrières ont pour rôle principal de bloquer la circulation des fluides et des radionucléides et d'absorber d'éventuelles déformations, dues à l'augmentation de la température liée à la mise en place des colis de déchets radioactifs : selon les scénarios, le maximum de température devrait être compris entre 30 et 180°C.

Le principal risque associé à un stockage en site géologique profond serait l'infiltration d'eaux souterraines, qui provoquerait une dégradation des colis de déchets et leur migration potentielle à travers les différentes barrières, géologique et ouvragée. Le transport des radionucléides au travers d'un milieu géologique, étant fortement influencé par les phénomènes de sorption, l'étude des capacités de rétention des matrices de confinement et des barrières a pris un intérêt fondamental pour l'évaluation des risques. Le but final de ce type d'études étant d'arriver à modéliser le comportement d'un site de stockage dans sa globalité, il est fondamental d'obtenir une base de données fiables, suffisamment large pour comprendre, dans des conditions données de composition des eaux, de nature des minéraux présents et de température, les mécanismes d'interaction à l'interface solide/solution.

La démarche adoptée a consisté à coupler des données macroscopiques aux données structurales utilisant diverses techniques spectroscopiques [1- 4]. Ces travaux ont porté sur l'étude de l'influence de différents paramètres comme que le pH, la nature de l'électrolyte support et la force ionique, la concentration du cation adsorbent et l'influence d'agents complexants, sur les propriétés de rétention de cations à la surface de minéraux. Cependant, la plupart de ces études n'ont été menées qu'à température ambiante. La température est un des paramètres qui affectent le processus de sorption, en agissant à la fois sur l'aspect cinétique mais aussi sur l'aspect thermodynamique [5- 10].



L'étude de l'effet de la température sur les phénomènes de sorption permettra ainsi d'obtenir des données thermodynamiques pouvant servir à la modélisation du phénomène de sorption. Cependant, une telle prédiction implique d'assumer que les mécanismes restent identiques sur toute la gamme de température étudiée. Dans ce contexte, le but de cette thèse a été d'étudier dans un premier temps si cette hypothèse est vérifiée et dans un second de déterminer les grandeurs thermodynamiques associées à ces phénomènes.

Parmi les différents minéraux déjà étudiés, les phosphates ont montré de bonnes propriétés pour la rétention de radionucléides [1,3]. De plus, ces composés présentent une stabilité remarquable du point de vue thermique et chimique, qui se traduit par une bonne résistance à l'altération et l'irradiation. Parmi ces minéraux, nous avons choisi de travailler avec le composé  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . Celui-ci a retenu notre attention, car il est constitué de deux groupements de natures différentes : d'un part, le groupement phosphate, dont nous accordons les mêmes propriétés de rétention des phosphates décrits ci-dessus ; d'autre part, le groupement nommé « oxo », dont les propriétés pourraient être expliquées par comparaison avec les propriétés des oxydes simples. Parallèlement à ce travail, d'autres études ont été effectuées au sein du groupe de radiochimie afin de comprendre l'effet de la température sur la rétention d'ions actinides et d'ions lanthanides sur divers substrats:  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ . Les informations issues de ces travaux ont servi également pour expliquer les propriétés de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ .

L'uranyle est un ion fortement fluorescent ce qui a permis l'utilisation de la spectroscopie laser à résolution temporelle, dont la grande sensibilité s'adapte à l'étude des complexes de surface.

Cette thèse est divisée en trois chapitres :

Le premier chapitre présente d'une part la préparation et la caractérisation du matériau et d'autre part l'étude des propriétés intrinsèques de la surface. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été utilisée pour suivre l'état d'hydratation de la surface et les courbes de titrages potentiométriques ont été réalisées à différentes températures (25°C à 90°C) et modélisées afin de déterminer les paramètres thermodynamiques associées aux réactions acido-basiques de la surface (constantes d'acidité, enthalpie, entropie).

Le deuxième chapitre présente l'étude de la sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  en fonction de la température. La première partie présente l'acquisition des sauts de sorption aux différentes températures étudiées. Ensuite, est présentée l'étude structurale utilisant les techniques spectroscopiques SLRT et EXAFS afin de caractériser les complexes de surface formés.

Le troisième chapitre présente l'étude thermodynamique de la sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . Dans un premier temps, l'enthalpie de sorption est déterminée par l'application de la relation de van't Hoff. Préalablement, les constantes d'équilibre de sorption sont acquises par la modélisation des sauts de sorption utilisant le modèle à capacitance constante et en tenant compte des données acquises lors de la caractérisation spectroscopique. Les résultats obtenus par cette approche ont ensuite été comparés à ceux issus de la mesure directe de la chaleur de réaction utilisant la microcalorimétrie.

## REFERENCES

---

- [1] Drot R., “Sorption des ions U(VI) et Eu(III) à l’interface solution-solides phosphatés : Etude structurale et mécanismes ”, Thèse Université Paris XI Orsay, 1998.
- [2] Lomenech C., Drot R., Simoni E., “Speciation of uranium at the solid/solution interface: sorption modelling on zircon and zirconia”, *Radiochimica Acta*, **91**, 2003, pp. 1-9.
- [3] Ordoñez-Regil E., Drot R. and Simoni E., “Surface complexation modelling of uranium (VI) sorbed onto lanthanum monophosphate”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **263**, Issue 2, 2003, pp. 391-399.
- [4] Kowal-Fouchard A., Thèse, “ Etude des mécanismes de rétention des ions U(VI) et Eu(III) sur les argiles : Influence des silicates ”, Université Paris XI, 2002.
- [5] Karasyova O.N., Ivanova L.I., Lakshtanov L.Z. and Lövgren L., “Strontium Sorption on Hematite at Elevated Temperatures”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **220**, 1999, pp. 419-428.
- [6] Pivovarov S., “Adsorption of Cadmium onto Hematite: Temperature Dependence”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **234**, 2001, pp.1-8.
- [7] Angove M.J., Johnson B.B., Wells J.D., “The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on Kaolinite”, *Journal of colloid and interface science*, **204**, No. 1, 1998, pp. 93-203.
- [8] Echeverria J.C., Churio E., Garrido J.J., “Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite”, *Colloid and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects*, **218**, 2003, pp. 175-187.
- [9] Ridley M.K., Machesky M.L., Wesolowski, D.J., and Palmer D.A., “Surface complexation of Neodymium at the rutile-water interface: A potentiometric and modelling study in NaCl media to 250°C”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 2005, pp. 3-81.
- [10] Baetslé L., “Ion-exchange properties of zirconyl phosphates-III Influence of temperature on tracer ion equilibria”, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **25**, Issue 3, 1963, pp. 271-282.

***CHAPITRE I :***  
***PREPARATION ET***  
***CARACTERISATION DU***  
***MATERIAU***



# **CHAPITRE I**

## **SYNTHESE ET CARACTERISATION DU MATERIAU**

L'étude des phénomènes de sorption nécessite des matériaux parfaitement caractérisés tant du point de vue physico-chimique que morphologique. En effet, un matériau exempt de toute phase minoritaire va permettre d'identifier clairement les sites de surface impliqués dans les processus de sorption. De plus, la rétention des ions est régulée par les propriétés acido-basiques des matériaux, il est donc important de déterminer les paramètres caractéristiques de la surface réactive, ainsi que leur évolution en fonction de la température. Dans un premier temps, nous décrirons de façon succincte la méthode utilisée pour la synthèse du matériau ainsi que sa caractérisation physico-chimique et morphologique. Ensuite, nous vérifierons la stabilité en milieu aqueux (jusqu'à 90°C) du matériau obtenu en réalisant des tests de solubilité. Cette première partie sera complétée par une étude spectroscopique de la surface utilisant la technique de spectroscopie de photoélectrons (XPS), afin d'identifier les différents sites de surface pouvant être impliqués dans le processus de rétention. Dans un deuxième temps, nous quantifierons les propriétés acido-basiques de la surface du matériau à différentes températures. Tout d'abord, nous présenterons des expériences de titrage en masse réalisées afin de déterminer le point de charge nulle du matériau. Ensuite, nous décrirons les expériences de titrages potentiométriques réalisées en vue d'accéder aux valeurs des constantes d'acidité de surface. Préalablement à la modélisation des données expérimentales, nous justifierons le choix du modèle permettant de décrire l'interface solide/solution, puis les différents paramètres ajustables seront déterminés. Enfin, la procédure de modélisation des courbes de titrages potentiométriques sera décrite et les résultats obtenus seront discutés.

### **I.1. SYNTHESE ET CARACTERISATION DU MATERIAU**

Préalablement aux études de sorption, la synthèse du matériau et sa caractérisation physico-chimique sont des étapes qui vont permettre de contrôler la pureté et l'homogénéité du solide d'intérêt. Le but est d'identifier la présence d'éventuelles phases mineures, qui pourraient conduire à des interprétations erronées des propriétés de surface du matériau.

Dans un premier temps, seront présentées quelques caractéristiques de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . Puis, la méthode de synthèse utilisée pour l'obtention du matériau sera décrite de façon succincte, ainsi que sa caractérisation physico-chimique et morphologique par différentes techniques analytiques. Enfin, la vérification de l'absence d'altération du solide en suspension aqueuse est indispensable pour l'étude en température que nous allons entreprendre.

La caractérisation du matériau sera complétée avec l'analyse XPS du solide, dans le but d'identifier les différents types d'atomes d'oxygènes à la surface du solide, ce qui permettra de déterminer les sites de surface potentiels, pour la sorption du cation.

### I.1.1. L'OXOPHOSPHATE DE ZIRCONIUM : $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$

La structure cristalline de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , a été déterminée précédemment par Gebert *et al* [1]. La phase  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  cristallise dans un système orthorhombique. Les caractéristiques de la maille cristalline, obtenues à partir des données cristallographiques (Fiche JCPDS 70-0888) sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques cristallographiques de la phase  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$

Système	Orthorhombique Base-centré	
<b>Paramètres de maille (Å)</b>	a= 6,6240 b= 8,6370 c=11,8720	a/b= 0,7669 c/b= 1,3745
<b>Volume</b>	679,2 Å <sup>3</sup>	
<b>Densité</b>	3,8 g /cm <sup>3</sup>	

Dans la structure proposée par Gebert *et al* [1], l'atome de zirconium est entouré de sept atomes d'oxygène formant une bipyramide pentagonale légèrement distordue avec une distance Zr-O de 2,143 Å. Ainsi, des motifs polyédriques  $\text{ZrO}_7$  et tétraédriques  $\text{PO}_4$ , forment une chaîne infinie constituée par  $[\text{ZrO}_3\text{PO}_4]^{5-}$  sur la face (100). La Figure 1 donne une illustration de cette structure.

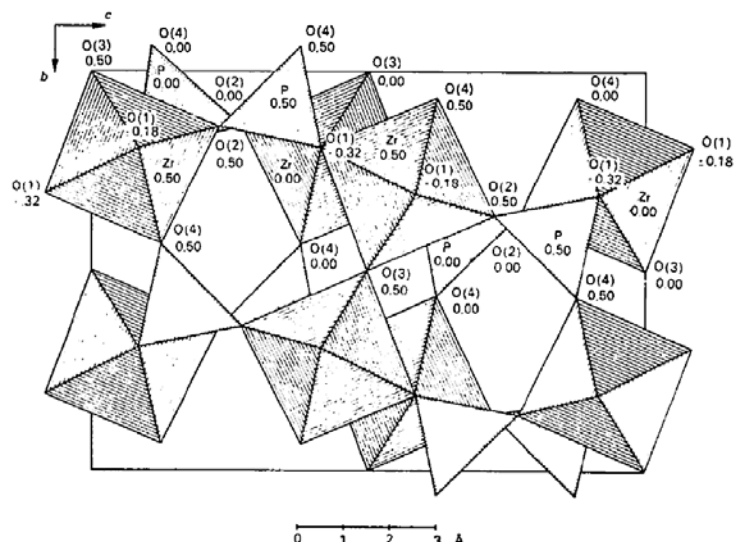


Figure 1. Face (100) de la phase  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  d'après Gebert et al [1].

### 1.1.2. SYNTHÈSE DU MATERIAU

Deux principales méthodes sont décrites dans la littérature pour l'obtention de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  [2,3]. La première, par voie sèche, consiste en la calcination d'un mélange entre d'oxyde et de sel. Toutefois, il s'agit d'une méthode peu utilisée en pratique. La deuxième, la synthèse par voie humide, a été le mode le plus efficace pour l'obtention du matériau, permettant d'une part une parfaite homogénéisation des réactifs et d'autre part la préparation aisée d'une grande quantité de solide. De ce fait, nous avons porté notre choix sur cette dernière méthode. Le principe de cette méthode [2,3], consiste à réaliser la complexation, en solution aqueuse, d'un cation métallique par un agent phosphatant. Le mélange est effectué dans les proportions stœchiométriques phosphate/cation, ce qui permet d'assurer la formation du composé désiré. Ainsi, le composé  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  a été obtenu à partir de solutions aqueuses d'oxychlorure de zirconium,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et de dihydrogénophosphate d'ammonium,  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  (Merck), en respectant un rapport  $\text{PO}_4/\text{Zr} = 1/1$ . L'ajout d'un léger excès molaire d'agent phosphatant (de l'ordre de 5%) permettra de s'assurer que la totalité des cations a réagi. Le mélange des réactifs conduit à la formation d'un gel opaque, lequel est ensuite évaporé à  $150^\circ\text{C}$  sur un banc de sable, ce qui permet ainsi d'obtenir le précurseur du produit fini. Le traitement thermique est alors effectué en deux étapes. Le précurseur est, dans un premier temps, chauffé à  $400^\circ\text{C}$  afin d'éliminer l'eau et les substances volatiles. Ensuite, le composé est traité à haute température afin d'obtenir le produit cristallisé.



Lors du traitement thermique, le précurseur passe par différentes phases intermédiaires (du système  $\text{ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ) avant d'obtenir la phase désirée. L'obtention d'une des phases dépendra de la température de calcination. La température de synthèse de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  a été établie à partir de  $1150^\circ\text{C}$  et jusqu'à  $1700^\circ\text{C}$  [3]. Cependant, une deuxième phase minoritaire, le diphosphate de zirconium  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ , qui est stable à haute température, est aussi présente lors de l'obtention du composé. Pour éliminer cette phase, nous avons choisi de travailler à la plus haute température disponible dans le four que nous avons utilisé,  $1280^\circ\text{C}$ . De cette manière, le solide a été soumis au traitement thermique pendant 16 heures, à plusieurs reprises jusqu'à élimination de la phase minoritaire. L'évolution de la cristallinité et de la pureté cristallographique du composé a été contrôlée par l'enregistrement de diffractogrammes de rayons X entre chaque traitement thermique. Après calcination à haute température, le produit obtenu a été broyé à l'aide d'un broyeur planétaire à billes, afin d'obtenir une granulométrie homogène. Finalement, le solide a été lavé avec de l'eau déionisée afin d'éliminer les impuretés présentes en surface, puis a été filtré et séché à  $90^\circ\text{C}$  pendant 48 heures.

### **I.1.3. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU MATERIAU**

Afin de nous assurer de la pureté du matériau, nous avons employé deux techniques analytiques largement utilisées pour la caractérisation des matériaux : la Diffraction de Rayons X par la poudre (analyse de phases, structure cristalline) et la Spectroscopie Infrarouge (nature des groupements fonctionnels).

#### **I.1.3.1. Diffraction des Rayons X**

Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées avec un diffractomètre Röntgen BRUKER AXS-D8 Advance, utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ). Les diffractogrammes ont été enregistrés de  $10$  à  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $0,01^\circ$ . La Figure 2 représente le diffractogramme obtenu pour la poudre du produit fini.

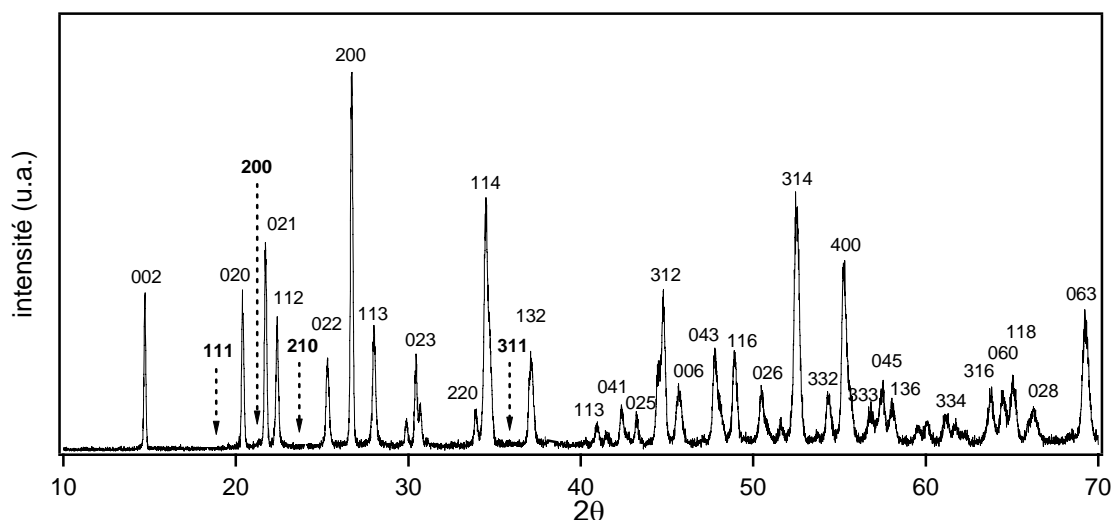


Figure 2. Diagramme de diffraction des rayons X par la poudre du solide synthétisé. Indexation des principales raies de diffraction de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  : JCPDS 70-0888. Les flèches en pointillés indiquent la position des principales raies de la phase  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  : JCPDS no. 24-1490.

Sur ce diffractogramme, nous observons des pics bien définis avec un bon rapport signal/bruit, indiquant une bonne cristallinité du composé. Le diffractogramme obtenu est en parfait accord avec la fiche JCPDS n°. 70-0888 pour la phase  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . Par ailleurs, les principales raies de diffraction correspondant à la phase  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  (JCPDS n°. 24-1490) ne sont pas observées (flèches en traits pointillés sur la Figure 2). Ce résultat confirme l'absence de phases secondaires dans le produit synthétisé. Néanmoins, la DRX ne permet de mettre en évidence des phases secondaires cristallisées que si celles-ci sont présentes à des teneurs supérieures environ 5% en masse. C'est pourquoi, nous avons utilisé une autre technique complémentaire, la spectroscopie infrarouge, afin de confirmer l'absence de  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ .

### I.1.3.2. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges ont été acquis avec un appareil Hitachi I-2001 double faisceau, sur le domaine de 400 à 2000  $\text{cm}^{-1}$ . L'échantillon a été préparé sous forme de pastille : 1 mg de solide étant mélangé avec 100 mg de KBr.

Le spectre infrarouge du composé synthétisé est représenté sur la Figure 3. Ce spectre est comparable à celui répertorié dans la littérature pour  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  [2]. Il se caractérise par la présence de plusieurs bandes d'absorption. La complexité du spectre est associée à la distorsion du groupement phosphate [4]. Les bandes de 450 à 650  $\text{cm}^{-1}$  et de 900 à 1160  $\text{cm}^{-1}$

sont assignées aux modes de déformation et de vibration de la liaison P-O du groupement  $\text{PO}_4$ . Cependant, la région qui nous intéresse est celle des bandes d'absorption correspondant au pont P-O-P, caractéristique de la phase  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ . Ces bandes sont : la vibration de valence symétrique située environ à  $740\text{ cm}^{-1}$  et la vibration d'élongation antisymétrique localisée vers  $975\text{ cm}^{-1}$ . Sur le spectre d'absorption de la Figure 3, nous observons une bande large située à  $768\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait éventuellement dissimuler la première des bandes caractéristiques du groupement diphosphate, mais, apparemment la deuxième bande voisine de  $975\text{ cm}^{-1}$  est absente. De ce fait, nous pouvons donc écarter la présence de cette phase. De plus, la bande vers  $768\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la vibration asymétrique du groupement  $\text{Zr}_2\text{O}^{6+}$  [3].

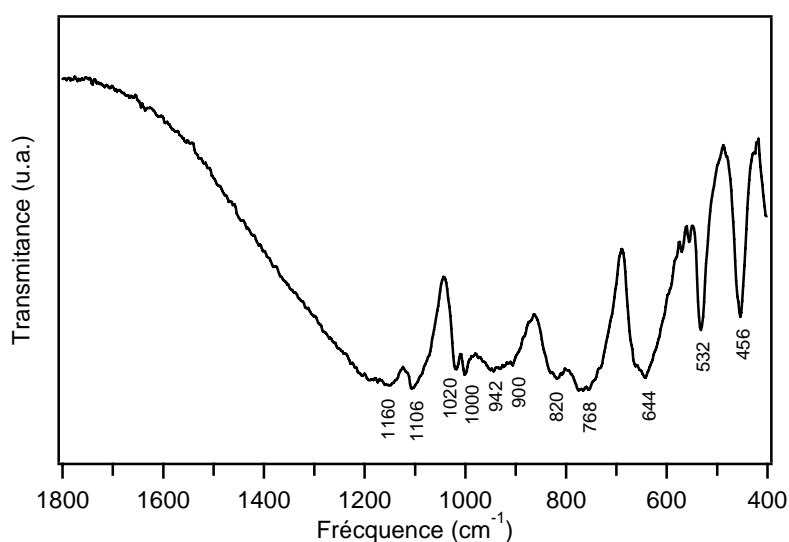


Figure 3. Spectre infrarouge de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$

L'analyse infrarouge du solide synthétisé montre bien l'absence de phases secondaires confirmant les résultats acquis par DRX.

#### I.1.4. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DU MATERIAU

La caractérisation morphologique du matériau s'est déroulée en deux étapes : la première étape a consisté à étudier la morphologie et la taille des particules du solide. Cette caractérisation a été effectuée par microscopie électronique à balayage. La deuxième étape a concerné la détermination de la surface spécifique du matériau, paramètre fondamental pour la définition des conditions expérimentales de l'ensemble de l'étude. Cette grandeur a été déterminée par la méthode BET d'adsorption d'azote.

#### I.1.4.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les expériences par microscopie électronique à balayage ont été effectuées au Laboratoire de Synthèse et Caractérisation des Matériaux de l'ININ (Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares), au Mexique. Les observations ont été réalisées au moyen d'un microscope PHILIPS XL-30 couplé à un Spectromètre à Dispersion d'Energie (EDS), permettant l'analyse élémentaire des échantillons. La tension d'accélération utilisée lors des analyses était de 25 kV. Le solide étudié n'étant pas conducteur, un dépôt d'or en surface de l'échantillon a été nécessaire (environ 20 nm d'épaisseur).

Tout d'abord, la microanalyse élémentaire a révélé la présence de zirconium, phosphore et oxygène, sans traces d'autres éléments. La Figure 4 présente les clichés obtenus pour différents grossissements (3000x et 5000x). Sur ces clichés, nous observons des grains de forme homogène. L'ensemble des particules présente une géométrie plus ou moins sphérique, dont la taille moyenne est de l'ordre du micromètre (5000x).

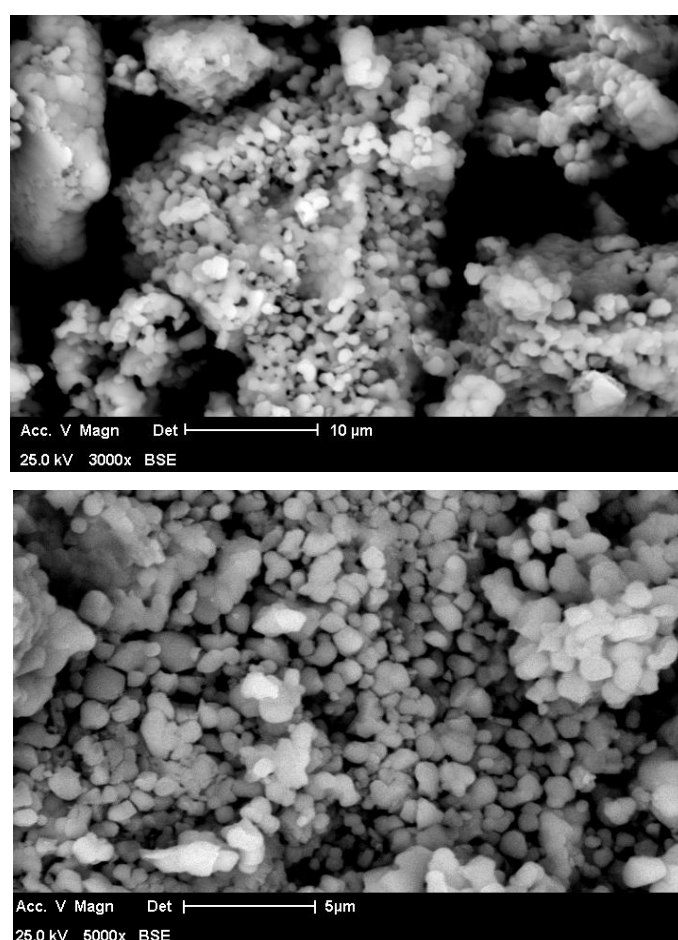


Figure 4. Clichés MEB de  $Zr_2O(PO_4)_2$  obtenus pour différents grossissements.

#### **I.1.4.2. Détermination de la surface spécifique**

La surface spécifique est un des paramètres essentiels dans la détermination des conditions expérimentales de sorption. En effet, à partir de la connaissance de la valeur de surface réelle du solide, nous allons estimer la quantité de sites susceptibles de réagir avec le cation en solution [3]. Les mesures de surface spécifique ont été réalisées par la méthode B.E.T. d'adsorption d'azote, en utilisant un appareil COULTER SA 3100. Préalablement aux mesures, les échantillons ont été dégazés à 120°C pendant 2 heures, ceci afin d'éliminer toute trace d'eau adsorbée sur la surface du solide. L'incertitude absolue sur les valeurs mesurées par cette méthode est de l'ordre de 0,2 m<sup>2</sup>/g.

La surface spécifique de Zr<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en fin de traitement thermique a été trouvée égale à 0,8±0,2 m<sup>2</sup>/g. Cette faible valeur s'explique par l'utilisation d'une température de synthèse relativement élevée, nécessaire pour l'obtention du produit sans phase secondaire, et qui a eu pour effet de diminuer la porosité ouverte du matériau. Néanmoins, un nouveau broyage du solide a permis d'élever cette valeur à 1,2±0,2 m<sup>2</sup>/g. Afin de tester la reproductibilité de ce dernier résultat, nous avons effectué trois mesures différentes sur le même lot. Les résultats obtenus étaient parfaitement comparables montrant une bonne homogénéité du produit synthétisé.

#### **I.1.5. DISSOLUTION DU MATERIAU**

Le composé Zr<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> est réputé insoluble à température ambiante [3]. Cependant, la solubilité du matériau peut augmenter avec la température, ce qui compliquerait le système lors de notre étude. De ce fait, des expériences de solubilité consistant à suivre l'évolution de la teneur en zirconium en solution en fonction du pH des suspensions ont été effectuées. Afin de valider cette étude, nous avons utilisé des conditions expérimentales proches de celles envisagées pour les expériences de sorption, en se basant sur des tests préliminaires de sorption. Ainsi, la solubilité de Zr<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a été mesurée en milieu NaClO<sub>4</sub> 0,1 M, après mise en contact de 150 mg de solide avec 10 mL de solution ajustée en pH (3-6). Nous avons fait l'estimation de la solubilité uniquement à 90°C, c'est-à-dire la température maximale étudiée. Pour cela, nous avons utilisé une étuve comportant un mécanisme d'agitation rotative. Après agitation de la suspension pendant 48 heures, les deux phases ont été séparées par centrifugation à 3400 tours.min<sup>-1</sup> pendant 30 minutes. La teneur

en zirconium totale dissous est alors mesurée par ICP-MS. Ces mesures ont été effectuées au laboratoire SUBATECH (Laboratoire de Physique Subatomique et des Technologies) de Nantes.

La courbe reportée Figure 5 représente la variation de la concentration totale de zirconium en fonction du pH. D'après ces résultats, la dissolution maximale de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  dans les conditions expérimentales considérées, est inférieure à 0,1% (valeur estimée en considérant la quantité totale de zirconium introduite dans la suspension). Ce résultat doit être aussi valable pour les autres températures étudiées. Donc, nous ne prendrons pas en compte les phénomènes de dissolution au cours de ce travail.

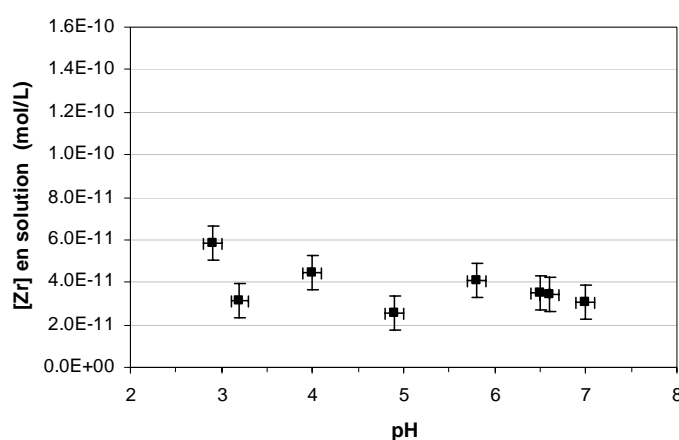


Figure 5. Concentration en zirconium total des suspensions de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  en fonction du pH (milieu  $\text{NaClO}_4$  0,1 M, rapport masse/volume de 15 g/L, agitation : 48 heures à 90°C).

### I.1.6. CARACTERISATION DE LA SURFACE PAR XPS

Un des buts de ce travail étant de comprendre, à l'échelle macroscopique et microscopique, les différents processus se déroulant à l'interface solide-solution, il est important d'identifier les sites de surface potentiels du solide étudié.

Dans une étude précédente portant sur la sorption des ions europium sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , Drot *et al* [3,5] ont admis la présence de deux sites de surface de natures différentes, participant au processus de sorption : un site constitué par des oxygènes appartenant au groupement phosphate et un site avec des oxygènes liés à l'atome de zirconium. Cependant, il est possible de considérer la présence d'autres types d'atomes d'oxygène pouvant interagir vis-à-vis du cation. C'est pourquoi, avant d'effectuer les différentes études envisagées, nous avons caractérisé la surface du solide. Pour cela, nous avons considéré l'utilisation d'une

technique spécifique à l'analyse de la surface des solides : la Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS). L'utilisation de cette technique permettra de discriminer, au travers des déplacements chimiques induits par l'environnement de l'atome sondé, les différents types d'atomes d'oxygène à la surface du solide, et alors de mettre en évidence les sites de surface potentiels à la surface du solide.

Les expériences XPS ont été effectuées au Laboratoire de Réactivité des Surfaces et des Interfaces (LRSI) au CEA Saclay. L'appareil utilisé pour cette étude est un spectromètre VG Instruments 220i XL. La pression dans la chambre d'analyse est voisine de  $10^{-9}$  Torr. Les analyses XPS ont été réalisées en utilisant une source non-monochromatique Al K $\alpha$  (1486,6 eV) sous une tension de 10 kV et une intensité de 20 mA. Les analyses XPS ont été réalisées à température ambiante sur des échantillons sous forme de poudre, ayant subi une étape préalable d'hydratation dans des conditions expérimentales qui seront décrites en détail plus loin dans le texte.

Tout d'abord, un spectre général des échantillons a été obtenu afin d'identifier les différents éléments présents dans l'échantillon. Ensuite, pour identifier l'environnement chimique des éléments, nous avons effectué des spectres de région sur une gamme d'énergie spécifique correspondant à l'atome étudié. Ainsi, nous nous intéressons plus particulièrement à l'acquisition des spectres de région des électrons 1s de l'oxygène et 1s du carbone. La résolution en énergie pour les spectres généraux est égale à 1 eV, tandis que la résolution en énergie des spectres de région est égale à 0,3 eV. Le substrat étant de caractère non conducteur, il se produit un décalage dans l'échelle d'énergie de liaison dû à un effet de charge, que nous avons corrigé sur tous les spectres obtenus en utilisant comme référence le pic photoélectrique 1s du carbone de contamination, situé à 284,6 eV, toujours présent dans les échantillons préparés sous atmosphère ambiante.

La recomposition des pics photoélectriques a été effectuée à l'aide du logiciel XPSpeak [6]. Pour l'analyse des spectres une ligne de base de type Shirley a été utilisée pour soustraire le bruit de fond. Ensuite, la largeur à mi-hauteur des pics (FWHM) et le pourcentage Lorentzienne-Gaussienne, qui déterminent la forme du pic ont été fixés. La valeur de la largeur à mi-hauteur des pics va dépendre : (i) de la source d'excitation utilisée (mono ou polychromatique), (ii) de l'élément sondé, (iii) et de la forme de l'échantillon (poudre ou cristal). Le pourcentage L/G est souvent choisi selon le critère de l'analyste. Les valeurs de pourcentage L/G admis par la plupart des auteurs sont comprises entre 30 et 80% [7- 10]. La recomposition des pics révèle le nombre total d'environnements chimiques de l'élément sondé. De cette manière, l'identification de l'environnement des atomes à travers

l'énergie de liaison des photoélectrons a été effectuée en utilisant une base de données disponible dans la littérature [11] et par comparaison avec des systèmes analogues répertoriés dans la littérature [7-9].

### ***Oxygène 1s :***

Les spectres du pic photoélectrique O1s des échantillons hydratés à trois pH différents sont représentés sur la Figure 6. Nous pouvons voir que la recombinaison de ce pic nécessite trois composantes. La première, située à 529,9 eV, est attribuée à l'oxygène lié à un atome de zirconium [11], alors que la seconde composante (majoritaire), située à 531,4 eV, est attribuable aux atomes d'oxygène liés au phosphore [12,13]. Enfin, la troisième composante, située à 532,8 eV, est attribuée aux atomes d'oxygène de l'eau moléculaire sorbée. Les proportions relatives pour chacune de ces composantes sont environ 20, 70 et 10% respectivement. Elles sont similaires pour l'ensemble des spectres obtenus. Par ailleurs, l'oxygène de contamination pourrait également être présent en surface sous forme de CO<sub>2</sub>. Cependant, nous considérons que la contribution des atomes d'oxygène de ce type de molécule, située vers 531,5 eV, est beaucoup moins importante que celle d'atomes des oxygènes liés aux atomes de phosphore.

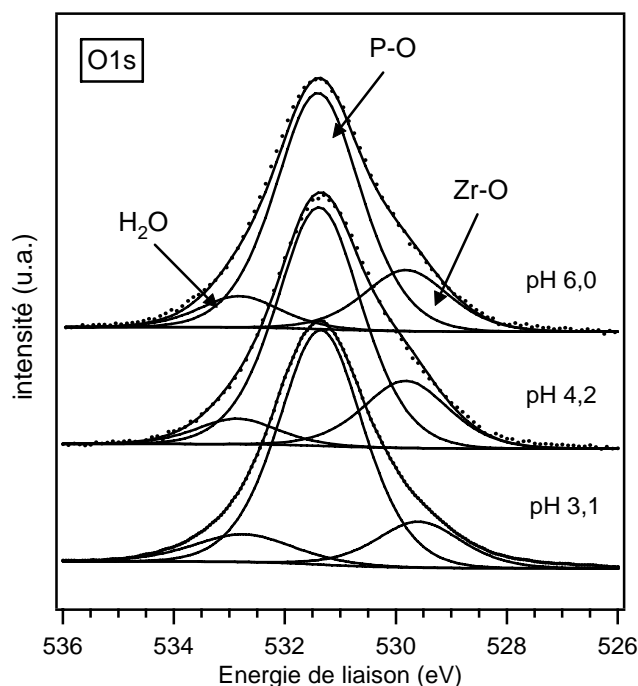


Figure 6. Spectres XPS correspondant au pic O1s des échantillons non sorbés. (Conditions d'hydratation des échantillons : milieu NaClO<sub>4</sub> 0,1 M ajusté à différents pH, T=25°C, 15 g/L, filtrés et séchés).



Le Tableau 2 présente les valeurs de largeur à mi-hauteur et de pourcentage L/G utilisés pour la recomposition du pic photoélectrique correspondant à l'orbitale 1s de l'oxygène. Les attributions proposées pour les différents signaux observés sont également rappelées.

Tableau 2. Valeurs des énergies de liaison des électrons O1s pour des échantillons non sorbés. (Conditions d'hydratation des échantillons : milieu  $\text{NaClO}_4$  0,1 M,  $T=25^\circ\text{C}$ , 15 g/L, filtrés et séchés).

Energie de liaison ( $\pm 0,3$ eV)	FWHM	% L/G	Attribution des oxygènes
529,9	1,8	50	Zr-O
531,4	1,8	50	P-O
532,8	1,7	50	H <sub>2</sub> O

Les résultats XPS montrent ainsi la présence des deux types d'atomes d'oxygène à la surface du matériau : les oxygènes du groupement phosphate et les oxygène liés à l'atome de zirconium, soit les mêmes sites de surface que ceux considérés préalablement par Drot *et al* [9]. Nous identifierons par la suite ces sites de surface avec la notation suivante :  $\equiv\text{PO-}$  pour les sites correspondant aux groupements phosphatés et  $\equiv\text{ZrO-}$  pour les sites correspondant aux groupements oxo.

En résumé, cette étape de caractérisation du matériau a permis de vérifier le degré de pureté de la phase obtenue. Ainsi, la caractérisation physico-chimique du solide synthétisé montre qu'aucune phase minoritaire n'est présente dans le matériau. De plus, l'étude morphologique nous a rendu compte de la bonne homogénéité en taille des particules. Nous avons estimé la valeur de la surface spécifique, ce paramètre permettant de quantifier la surface réelle de solide en contact avec la solution aqueuse. Par ailleurs, le caractère insoluble du matériau permet de considérer une parfaite stabilité du solide au cours de l'étude de la sorption à différentes températures. Finalement, l'analyse effectuée par XPS a mis en évidence la nature des sites de surface du matériau :  $\equiv\text{PO-}$  et  $\equiv\text{ZrO-}$ , ainsi que leur proportion relative. Ceci permettra de définir les conditions pour l'analyse de propriétés acido-basiques de la surface.

## **I.2. DETERMINATION DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DE LA SURFACE**

Le but de cette étude est de déterminer l'effet de la température sur les propriétés acido-basiques de la surface de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , afin de prévoir l'influence de ce paramètre sur la rétention des ions. Cette étude permettra également de décrire la surface du matériau du point de vue des différents sites de surface susceptibles d'interagir avec le cation. Ceci constituera une base fondamentale pour l'interprétation des données acquises lors de l'étude spectroscopique et de l'étude thermodynamique.

Dans un premier temps, des expériences de titrages en masse pour des températures allant de 25°C à 90°C seront effectuées afin de déterminer la valeur du point de charge nulle du matériau. Des titrages potentiométriques réalisés aux différentes températures permettront d'estimer la valeur de la densité de sites de surface du solide. De plus, la modélisation des données expérimentales permettra d'accéder à la valeur des constantes d'acidité de surface. Pour cela, nous allons considérer un modèle de complexation de surface pour décrire l'interface solide/solution. Pour le modèle choisi, nous allons définir et déterminer les paramètres ajustables, soit expérimentalement, soit à partir de valeurs théoriques reportées dans la littérature, ce qui permettra de contraindre le système. En même temps, nous déterminerons l'influence de la température sur chacun de ces paramètres, et sur les valeurs des constantes d'acidité de surface.

### **I.2.1. DETERMINATION DU POINT DE CHARGE NULLE (PCN)**

Une des caractéristiques de la surface des minéraux est leur point de charge nulle (PCN). Il correspond à la valeur de pH pour laquelle le nombre de sites de surface sous forme protonée est égal au nombre de sites de surface sous forme déprotonée. Le point de charge nulle de différents matériaux, a été déterminé expérimentalement : (i) par l'intersection des courbes de titrages potentiométriques obtenues pour différentes forces ioniques, (ii) par des mesures de mobilité électrophorétique et plus récemment, (iii) par la méthode des titrages en masse [14- 16].

La valeur du point de charge nulle du composé  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  a été déterminée précédemment par des mesures de mobilité électrophorétique par Drot *et al.* [5]. La valeur estimée par ces auteurs était égale à  $4,0 \pm 0,3$ . Dans ce travail, nous avons déterminé le point de charge nulle du matériau par titrages en masse [16]. Cette méthode repose sur le pouvoir tampon du solide en suspension dans la solution aqueuse. Elle consiste à mettre des quantités

croissantes de solide dans un volume donné de solution aqueuse. Lorsque la quantité de solide augmente, la valeur du pH change et tend vers une valeur constante, celle-ci correspondra au point de charge nulle du solide. Par ailleurs, la simplicité de la mise en œuvre de cette méthode permet la détermination aisée du point de charge nulle à différentes températures.

#### **I.2.1.1. Choix des conditions expérimentales**

Afin d'avoir une homogénéité des résultats dans toutes les expériences envisagées dans cette thèse, les conditions expérimentales (force ionique, temps d'hydratation) utilisées devront être constantes. Ainsi, les conditions expérimentales choisies pour les expériences de titrage en masse seront également appliquées pour les expériences de titrages potentiométriques et de sorption.

Pour les expériences de titrage en masse à température ambiante, nous avons utilisé trois sels de fond différents afin de vérifier leur influence sur la valeur du point de charge nulle :  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  et  $\text{KNO}_3$ . Nous avons choisi de fixer la force ionique à 0,1 M, afin d'éviter la variation des coefficients d'activité des espèces en solution et d'utiliser une valeur comparable avec la plupart des études reportées dans la littérature.

Avant de réaliser des expériences de titrages potentiométriques ou de sorption, le solide doit être en équilibre avec la solution. En effet, puisque les ions métalliques en surface du solide ne voient pas leur coordinence satisfaite, par mise en contact avec une solution, des molécules d'eau vont se sorber, puis se dissocier, conduisant à la formation d'une surface uniformément hydroxylée [17]. Le temps d'hydratation des matériaux est déterminé généralement par des titrages potentiométriques effectués pour différents temps de contact. Lorsque les courbes de titrages sont superposables en fonction du temps, on considère que l'équilibre est atteint [14]. L'équilibre d'hydratation pour  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  a été ainsi déterminé par Drot *et al* [5]. Ces auteurs ont trouvé que l'équilibre d'hydratation du solide est atteint après un temps de contact de 15 heures. Nous avons déterminé ce temps en mesurant le pH de la suspension pour différents temps de contact du solide avec la solution de sel de fond. Nous avons observé que le pH de la suspension était constant après 12 heures. Le temps d'équilibre d'hydratation du matériau ainsi déterminé est proche de celui déterminé par Drot *et al* [5]. Cependant, afin d'assurer l'hydratation complète du solide, nous avons choisi de fixer la durée de cette étape à 24 heures pour toutes les expériences envisagées.

### **I.2.1.2. Protocole expérimental**

Les expériences de titrage en masse à température ambiante ont été effectuées en introduisant des quantités croissantes de solide dans 10 ml d'une solution de sel de fond dans des tubes en polypropylène, de manière à obtenir les teneurs massiques suivantes : 0,1%, 0,2%, 0,5%, 1%, 2%, 5%, 10%, 15% et 20%. Puis, les tubes sont soumis à une atmosphère d'argon et mis en agitation à l'aide d'un agitateur rotatif à 45 tours par minute pendant 24 heures. Le pH des suspensions est ensuite mesuré avec une électrode combinée METTLER-TOLEDO®. L'incertitude sur la valeur du pH mesuré est de l'ordre de 0,2 unité.

Les mesures du point de charge nulle en fonction de la température ont été effectuées à l'aide d'une étuve munie d'un mécanisme d'agitation rotatif. Les expériences de titrages en masse ont été réalisées en utilisant une solution de  $\text{NaClO}_4$  0,1 M. La procédure pour la préparation des échantillons est identique à celle utilisée pour les expériences à température ambiante. Les mesures de pH ont été effectuées avec une électrode de pH à électrolyte solide et à double jonction Téflon Fisher-Bioblock N54535, permettant des mesures jusqu'à 130°C et 10 bar. Préalablement aux mesures de pH, l'électrode est calibrée à la température d'étude en utilisant des solutions tampon certifiées par HANNA® instruments. Lors des mesures de pH, les échantillons ont été conservés en température grâce à l'utilisation d'un bain-marie. Les incertitudes expérimentales estimées sont de 0,2 sur la mesure de pH et de 3°C pour la température. De cette manière, des expériences de titrage en masse ont été effectuées aux températures de 50°C, 75°C et 90°C.

### **I.2.1.3. Résultats et discussion**

#### **a) Influence de la nature du sel de fond**

Les résultats des expériences de titrage en masse de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , effectuées dans différents sels de fond et à température ambiante sont présentés dans la Figure 7. Sur cette Figure, nous pouvons voir que la valeur du point de charge nulle de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  se situe vers pH **4,8±0,2** quel que soit le sel de fond utilisé. Ceci confirme que la nature du sel de fond n'influe pas sur la valeur du point de charge nulle. Pour ce même composé, Drot *et al* [5] ont obtenu une valeur du point de charge nulle égale à 4,0±0,3. Néanmoins, il est important de rappeler que la valeur du point de charge nulle est un paramètre fortement influencé par les conditions de synthèse et de préparation du matériau, ainsi que de la présence des impuretés [18].

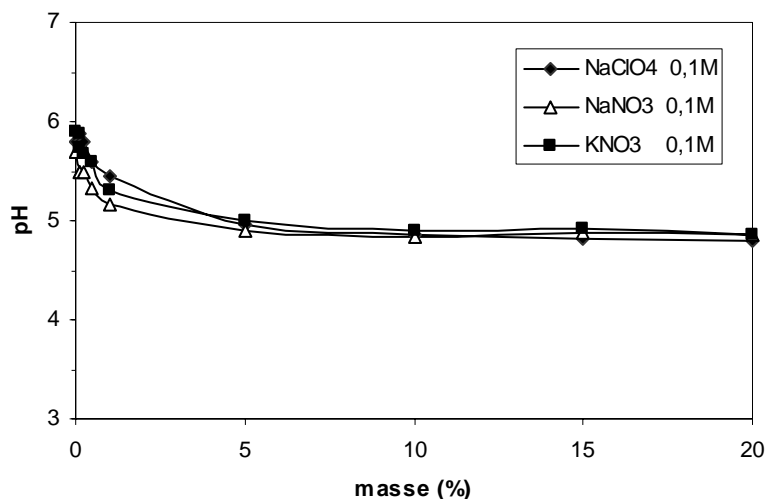


Figure 7. Titrages en masse de  $Zr_2O(PO_4)_2$  effectués avec différents sels de fond et à température ambiante.

### b) Influence de la température sur le point de charge nulle

La Figure 8 présente les résultats des expériences de titrage en masse de  $Zr_2O(PO_4)_2$  effectuées à des températures allant de 25°C à 90°C en milieu  $NaClO_4$  0,1 M. Le Tableau 3 résume les valeurs du point de charge nulle de  $Zr_2O(PO_4)_2$  pour chacune des températures étudiées. La valeur du point de charge nulle du matériau mesurée à température ambiante se situe à pH égal à  $4,8 \pm 0,2$ . Cette valeur diminue légèrement avec l'augmentation de la température. Ce comportement est associé à la variation du produit ionique de l'eau [19-24], ainsi qu'à la variation des constantes d'acidité de surface avec la température [22-25]. Ceci sera vérifié lors de la simulation des courbes de titrages potentiométriques de  $Zr_2O(PO_4)_2$ , présentée dans la dernière partie de ce chapitre.

Tableau 3. Variation du point de charge nulle de  $Zr_2O(PO_4)_2$  en fonction de la température, déterminé par des titrages en masse en milieu  $NaClO_4$  0,1M.

Température ( $\pm 0,3$ °C)	pH <sub>PCN</sub> ( $\pm 0,2$ )
25	4,8
50	4,6
75	4,5
90	4,5

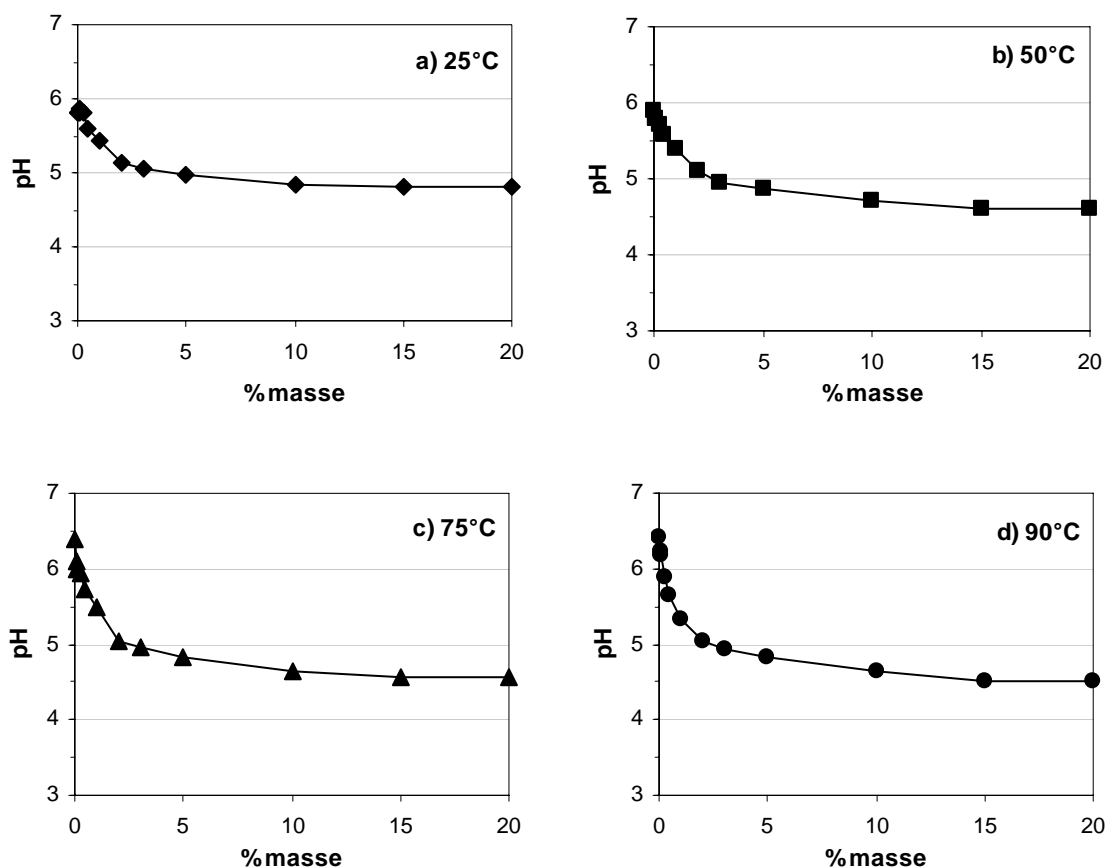


Figure 8. Titration en masse de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  en milieu  $\text{NaClO}_4$  0,1M aux températures : a) 25°C, b) 50°C, c) 75°C, d) 90°C.

En résumé, dans cette première partie, la valeur du point de charge nulle du solide a été déterminée par titrages en masse en utilisant différentes conditions de sel de fond et de températures. De plus, nous avons pu constater qu'aucune influence de la nature du sel de fond n'est observée sur la valeur du point de charge nulle du solide.

### 1.2.2. DETERMINATION DES CONSTANTES D'ACIDITE DE SURFACE

Afin de comprendre les variations des propriétés acido-basiques de la surface de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  avec la température, nous avons effectué des titrages potentiométriques du solide aux températures suivantes : 25°C, 50°C, 75° et 90°. Dans ce qui suit, nous allons discuter tout d'abord des conditions expérimentales utilisées pour l'obtention des courbes de titrages potentiométriques en température, ainsi que du protocole opératoire adopté. Ensuite, nous allons justifier le choix du modèle utilisé pour décrire l'interface solide/solution. En même

temps, nous allons définir et déterminer chacun des paramètres utilisés par le modèle. Notre étude portant sur l'influence de la température, il est important de regarder ses effets sur chacun des paramètres, afin d'arriver à la compréhension réelle des phénomènes se déroulant à l'interface solide-liquide. Finalement, nous présenterons les résultats de la modélisation des courbes de titrage potentiométriques obtenues à différentes températures, ce qui nous permettra d'avoir accès aux valeurs de constantes d'acidité de surface.

### **I.2.2.1. Acquisition des courbes de titrages potentiométriques**

#### **I.2.2.1.1. Choix des conditions expérimentales**

Pour mener à bien nos expériences de titrages potentiométriques, nous devons prendre en compte divers facteurs. Tout d'abord, l'utilisation d'une force ionique unique (dont nous avons fixé la valeur à 0,1 M) permettra d'éviter des variations des coefficients d'activité des espèces en solution. Puis, cette force ionique devra être fixée par un électrolyte support, dont les ions constitutifs ne doivent pas être susceptibles de se sorber spécifiquement à la surface du matériau, ce qui permet d'éviter tout phénomène compétitif avec les ions présents en solution, notamment les ions  $H^+$ . La plupart des auteurs proposent comme de bons candidats les ions  $K^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$  [17,26]. Ainsi, nous disposons des sels de fond suivants :  $KNO_3$  et  $KClO_4$ . Néanmoins, l'utilisation de ce dernier est limitée à cause de sa faible solubilité (environ 0,15 M à 25°C) par rapport au  $KNO_3$  (2,74 M à 25°C). De ce fait,  $KNO_3$  apparaît donc comme le plus adapté pour cette étude. Il est important de signaler que le sel de fond  $NaClO_4$ , envisagé pour nos expériences de sorption, n'a pas été pris en compte dans cette sélection, puisqu'il existe des désaccords entre les auteurs par rapport à la sorption spécifique des ions  $Na^+$  [17].

#### **I.2.2.1.2. Protocole expérimental**

Les titrages potentiométriques peuvent être effectués de deux façons : (i) en réalisant deux titrages, un acide puis un basique, en partant du point de charge nulle, ou (ii) en une seule étape en acidifiant (ou en basicifiant) préalablement la suspension. Nous avons opté pour la réalisation des titrages potentiométriques en une seule étape, ceci pour des raisons pratiques considérant la difficulté de la mise en œuvre des expériences en température.

Les expériences de titrages potentiométriques en fonction de la température ont été réalisées dans un appareil autoclave conçu pour des expériences de sorption à hautes

températures [27]. Cet appareil comporte un bol en téflon dans lequel la suspension à étudier est introduite. La température à l'intérieur de l'autoclave est imposée par un collier chauffant entourant le bol en téflon. Un thermocouple permet de mesurer la température à l'intérieur de l'autoclave et commande un système de régulation PID (Proportionnel, Intégré, Dérivé). La mesure du pH est effectuée avec une électrode à électrolyte solide et à double jonction Téflon Fisher-Bioblock N54535. Préalablement aux expériences de titrages, l'électrode est calibrée à la température d'étude avec des solutions tampon HANNA® instruments. Une description détaillée de l'appareil utilisé dans ce travail est présentée dans l'Annexe A.

Pour les expériences de titrages potentiométriques, des suspensions de 100 g/L, soit 10 g du solide dans 100 ml de  $\text{KNO}_3$  0,1 M, dans des pots en polypropylène ont été préparées. Puis, le pH des suspensions a été ajusté à 2,5 en ajoutant 3 ml d'une solution de  $\text{HNO}_3$  0,1 M, ce qui nous permettra de réaliser les expériences de titrages en une seule étape. Afin d'éviter la présence de carbonates, toutes les solutions utilisées ont été préparées avec de l'eau déionisée sous atmosphère d'argon. Préalablement aux expériences, la suspension est mise en agitation pendant 24 heures (hydratation du solide) à température ambiante. Ensuite, la suspension a été introduite dans le bol en téflon puis chauffée à la température d'étude. Avant le titrage, un temps d'agitation de 30 minutes a été respecté. Le titrage a ensuite été effectué par des ajouts manuels (0,001-0,1 ml) d'une solution de KOH 0,1 M à l'aide d'une pipette électronique, en laissant le temps nécessaire à la stabilisation du pH entre chaque ajout. Pendant toute l'expérience, la suspension est maintenue en agitation et sous atmosphère d'argon. Pour chacune des expériences, un titrage du blanc (100 ml de solution  $\text{KNO}_3$  0,1 M ajustée à pH 2,5) a été effectué dans les mêmes conditions expérimentales, ceci afin de déterminer la densité de sites de surface du solide. Des titrages potentiométriques ont été ainsi effectués aux températures suivantes : 25°C, 50°C, 75°C et 90°C.

#### **I.2.2.2. Détermination de la densité de sites de surface**

La connaissance de la densité de sites de surface du solide va nous permettre d'avoir accès à la concentration totale de sites de surface ( $N_t$ ), un des paramètres ajustables utilisé par le modèle envisagé dans cette étude. Par ailleurs, sa connaissance permet également de dimensionner les expériences de sorption, en particulier afin de s'assurer de ne pas saturer les sites de surface par le cation. La densité de sites de surface d'un solide peut être déterminée : (i) par des titrages potentiométriques, (ii) par la méthode d'échange de tritium



ou (iii) par des estimations théoriques basées sur la structure cristalline du composé [14,17]. Notre échantillon étant polycristallin et la répartition des faces cristallographiques n'étant pas connue, cette dernière méthode n'est pas envisageable. Concernant l'échange de tritium, cette méthode donne des valeurs de densité de sites beaucoup plus élevées que les autres méthodes. De ce fait, nous avons porté notre choix sur la méthode des titrages potentiométriques.

La détermination de la densité de sites de surface, à partir des expériences de titrages potentiométriques, a été effectuée par comparaison entre les courbes de titrages obtenues pour la suspension et pour le blanc (sel de fond seul). En effet, une fois que la totalité des sites de surface a réagi, la courbe représentant le nombre de moles d'ions hydroxydes ajoutés en fonction du nombre de moles d'ions hydroxydes dosés va devenir linéaire. La différence entre la courbe de titrage du blanc et la courbe de titrage de la suspension donne accès au nombre total de sites de surface ( $N_s$ , exprimé en moles). Connaissant cette dernière valeur et celle de la surface spécifique, nous pourrions estimer alors la densité totale de sites de surface du solide.

Nous avons signalé précédemment qu'en raison de la difficulté de la mise en œuvre des expériences de titrages en température, nous avons opté pour des titrages en une seule étape. Pour cela, nous avons ajusté les suspensions à pH 2,5 avec l'ajout d'une solution acide. En partant de ce pH et considérant que la valeur du  $\text{pH}_{\text{pcn}}$  se situe vers 4,8, nous pourrions supposer alors que la plupart des sites de surface est initialement sous la forme  $\text{XOH}_2^+$ . Cependant, si cette hypothèse n'est pas vérifiée, un tel protocole peut nous conduire à une valeur  $N_s$  plus faible que la valeur réelle. De ce fait, nous allons considérer cette valeur comme une première approximation du nombre réel de sites de surface.

A titre d'exemple, sur la Figure 9 sont comparées les courbes de titrages de la suspension et du blanc obtenues à 25°C. En extrapolant les parties linéaires à l'origine pour la suspension et pour le blanc, le nombre de sites de surface ( $N_s$ ) est égal à  $8,7 \times 10^{-5}$  moles. Connaissant la valeur de la surface spécifique du solide ( $S_A$ : exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ ), la concentration du solide en suspension ( $C_S$ : exprimée en  $\text{g/L}$ ), le volume initial ( $V_i$ : exprimé en  $\text{mL}$ ) et le nombre d'Avogadro ( $N_A$ : exprimé en  $\text{moles}^{-1}$ ), la densité totale de sites de surface pour  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  ( $d_s$ : exprimée en  $\text{sites}/\text{nm}^2$ ), peut être estimée par la relation suivante :

$$d_s = \frac{N_s \cdot N_A}{S_A \cdot C_S \cdot V_i \cdot (10^9)^2} \quad \text{Equation 1}$$

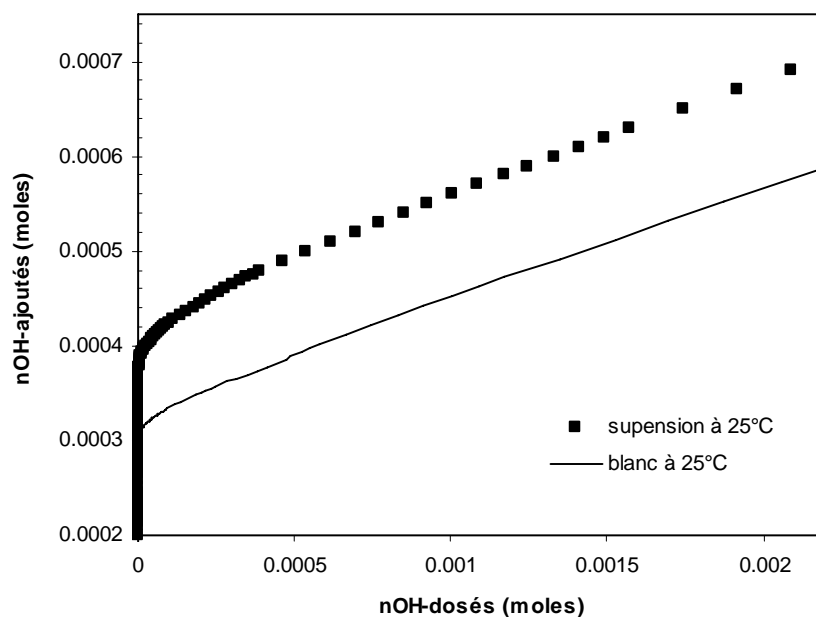


Figure 9. Nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  ajoutés en fonction du nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  dosés pour le blanc et la suspension de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  en milieu  $\text{NaClO}_4$  0,1M à 25°C.

Ainsi, la densité totale de sites de surface pour  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , déterminée à partir des courbes de titrages potentiométriques pour des températures allant de 25°C à 90°C, est égale à  $4,2 \pm 0,3$  sites/nm<sup>2</sup>. Cette valeur est constante quelle que soit la température et apparaît donc, comme un paramètre intrinsèque au matériau. De plus, cette valeur est proche à celle obtenue précédemment par Drot *et al.* [5], et est en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour d'autres matériaux, valeurs comprises entre 1 et 20 sites/nm<sup>2</sup> [14]. Rappelons que la concentration de sites de surface estimée à partir des titrages potentiométriques pour les différentes températures, sera prise comme valeur de départ lors de la modélisation des courbes de titrages, et sera donc considérée comme un paramètre ajustable.

### I.2.2.3. Choix du modèle décrivant l'interface solide-solution

Parmi les modèles qui ont été développés pour décrire les phénomènes à l'interface solide-solution, deux d'entre eux font appel à des considérations thermodynamiques : le modèle d'échange d'ions, qui se fonde sur une description purement macroscopique des réactions de sorption, et les modèles de complexation de surface, qui se basent sur une approche à l'échelle moléculaire des interactions solide-solution [17]. Notre objectif étant de modéliser les propriétés de rétention du matériau en contraignant au maximum le système

par l'apport de données spectroscopiques, une description microscopique est donc nécessaire. De ce fait, nous avons porté notre choix sur un modèle de complexation de surface, qui correspond à la démarche adoptée dans ce travail. Bien que ces modèles soient largement employés lorsque des oxydes sont considérés, des études concernant l'hydroxyapatite et des silicates [18,28] et plus récemment, divers phosphates de zirconium et de lanthane [5,7] ont montré que ces composés présentaient, en solution aqueuse, un comportement similaire à celui observé pour les oxydes, c'est-à-dire une évolution de la charge de surface avec le pH interprété comme provenant d'une dissociation des sites amphotères de surface. Ceci permet de proposer, parmi les différentes représentations possibles de l'interface solide-solution, un modèle de complexation de surface « à 2 pKa » pour le traitement des données thermodynamiques.

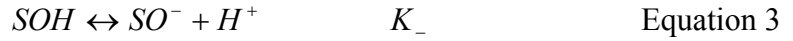
Les modèles de complexation de surface les plus couramment employés sont : le modèle de la couche diffuse, le modèle à capacitance constante et le modèle de la triple couche. Les différences entre chacun de ces modèles se trouvent dans le nombre de paramètres ajustables qu'ils comportent et la gamme de force ionique pour laquelle ils peuvent être appliqués [14]. Le modèle de la triple couche est le plus complet, il comporte sept paramètres ajustables. Notre but étant de contraindre au maximum le système, ce modèle ne sera pas retenu. Les deux autres modèles, de la couche diffuse et de la capacitance constante comportent, si un seul type de surface est considéré, trois et quatre paramètres ajustables, respectivement. Ces deux modèles peuvent être utilisés à force ionique 0,1 M (valeur fixée pour nos expériences), ils s'adaptent donc parfaitement à notre système. Pour cette étude, nous avons choisi d'utiliser le modèle à capacitance constante qui a été largement utilisé et qui nous permettra donc une comparaison directe avec les études précédentes [5,7,8].

#### **I.2.2.4. Le modèle à capacitance constante**

Les modèles de complexation de surface décrivent de manière précise la répartition des ions à l'interface. Ils supposent l'existence de sites réactionnels en nombre fini et bien localisés sur la surface du solide. Ces sites sont en outre susceptibles de pouvoir fixer ou libérer des protons et d'être impliqués dans des réactions de complexation [17].

En solution aqueuse, la surface des oxydes est hydratée et recouverte de groupes hydroxyle. Dans le cadre du modèle à 2 pKa (approche que nous utilisons pour décrire les sites de surface), ces groupes hydroxyles sont considérés comme amphotères, c'est-à-dire

selon le domaine de pH, ils réagissent soit comme un acide, soit comme une base. Les réactions acide-base (si un seul type de site de surface est impliqué) mettant en jeu de tels groupes peuvent être décrites comme suit :



où SOH représente un groupe hydroxyle de surface.

Les constantes d'acidité,  $K_+$  et  $K_-$ , associées aux équilibres des Equations 2 et 3, sont définies par :

$$K_+ = \frac{[SOH_2^+]}{[SOH][H^+]} \quad \text{Equation 4}$$

$$K_- = \frac{[SO^-][H^+]}{[SOH]} \quad \text{Equation 5}$$

Nous avons défini précédemment le point de charge nulle ( $pH_{PCN}$ ) comme le pH dans lequel les concentrations en sites de surface protonés et déprotonés sont les mêmes. Donc, selon cette définition, les constantes d'équilibre des équations 2 et 3 sont reliées au point de charge nulle par la relation suivante :

$$pH_{PCN} = \frac{\log(K_+) - \log(K_-)}{2} \quad \text{Equation 6}$$

Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH de point de charge nulle, la charge de surface est globalement positive : la concentration en sites protonés est supérieure à la concentration en sites déprotonés. En conséquence, elle sera donc globalement négative pour des pH supérieurs au pH de point de charge nulle.

Les modèles de complexation de surface se basent sur le principe de la double couche électrique proposé par Gouy et Chapman et complété plus tard par Stern et Grahame [17]. D'après cette théorie, les ions spécifiquement sorbés sont tous localisés dans un même plan et contribuent à la création d'une charge de surface ( $\sigma_0$ ). Cette charge de surface entraîne une concentration d'ions de charge opposée au voisinage de l'interface. L'influence de cette perturbation électrostatique sur la répartition des ions en solution est alors fonction de leur distance à la surface chargée : la séparation de charges dans cette double couche électrique provoque une différence de potentiel entre la surface et la solution. L'existence d'un gradient de potentiel entre la surface et la solution va influencer le comportement des ions s'approchant ou s'éloignant de cette surface. Ainsi, deux composantes, l'une chimique et

l'autre électrostatique, contribuent à l'énergie de fixation d'un ion sur une surface chargée. L'énergie de nature chimique ( $\Delta G_{int}$ ) ne dépend que de l'ion considéré et peut être exprimée par la loi d'action de masse. Elle correspond à l'énergie de fixation de cet ion sur une surface neutre. Un second terme, électrostatique ( $\Delta G_{coul}$ ), lui est associé qui quantifie l'influence de la charge de surface sur l'énergie apparente de fixation. L'enthalpie libre de sorption ( $\Delta G_{sorp}$ ) peut alors être exprimée par la relation suivante :

$$\Delta G_{sorp}^{\circ} = \Delta G_{int}^{\circ} + \Delta G_{coul}^{\circ} \quad \text{Equation 7}$$

Le terme électrostatique ou coulombien ( $\Delta G_{coul}$ ) est une fonction du potentiel électrostatique ( $\Psi$ ) à la surface du solide et de la variation de la charge ( $\Delta z$ ) du site de surface au cours de la réaction de sorption. Théoriquement, le terme électrostatique représente le travail électrostatique dans le transport d'ions à travers le gradient de potentiel à l'interface [28].

$$\Delta G_{coul}^{\circ} = \Delta z.F.\Psi \quad \text{Equation 8}$$

L'enthalpie libre intrinsèque ( $\Delta G_{int}$ ), correspondant à la sorption sur une surface neutre, peut être obtenue à partir de la constante d'équilibre correspondant à la loi d'action de masse, selon :

$$\Delta G_{int} = -RT \ln K_{int} \quad \text{Equation 9}$$

On en déduit donc une relation entre la constante de complexation apparente ( $K_{app}$ ) et la constante intrinsèque ( $K_{int}$ ) :

$$K_{app} = K_{int} \exp\left(\frac{-\Delta z.F.\Psi}{R.T}\right) \quad \text{Equation 10}$$

Le modèle à capacitance constante ne considère qu'une seule couche, de capacité  $C$ , entre la surface et la solution. Tous les ions spécifiquement sorbés sont localisés dans le plan de la surface et contribuent à la création de la charge de surface ( $\sigma_0$ ). L'application de ce modèle est limitée à des conditions de force ionique élevée ( $I \geq 0,1M$ ) ou des systèmes présentant des faibles valeurs de potentiel. Cette restriction résulte de la relation entre la charge de surface ( $\sigma_0$ ) et le potentiel électrostatique ( $\Psi$ ), représentée par l'équation suivante:

$$\sigma_0 = C.\Psi_0 \quad \text{Equation 11}$$

D'après cette équation, le potentiel électrostatique ne dépend pas de la force ionique. Ceci implique que pour chaque changement de force ionique, les constantes d'équilibre

doivent être corrigées. La correction de la force ionique des constantes d'équilibre est effectuée à l'aide de la relation de Brönsted-Bjerrum (cf. Equation 12). A l'instar du calcul des coefficients d'activité, celle-ci peut être modifiée avec l'équation de Debye-Huckel (cf. Equation 13) pour des forces ioniques allant jusqu'à 0,1 M [29].

$$\log \gamma_i = -Az^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.2I \right) \quad \text{Equation 12}$$

où  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité de l'ion  $i$ ,  $A$  est une constante dépendant de la pression et de la température et  $z$  est la charge de l'ion  $i$ .

$$\log K = z_a z_b \left[ -A \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - 0.2I \right] + \log K_0 \quad \text{Equation 13}$$

où  $z_a, z_b$  est la charge des ions a et b,  $I$  est la force ionique de la solution,  $K_0$  est la constante d'équilibre à force ionique nulle,  $K$  est la constante d'équilibre à force ionique  $I$ .

#### I.2.2.5. Détermination des paramètres ajustables

Le modèle à capacitance constante possède quatre paramètres ajustables : les deux constantes d'acidité de surface  $K^+$  et  $K^-$  (si un seul type de sites de surface est considéré), la concentration totale de sites de surface  $N_t$  (exprimé en mol/L) et la capacité de surface  $C$  (exprimé en F.m<sup>-2</sup>). Dans ce qui suit, nous allons définir et déterminer chacun de ces paramètres pour notre système. Il est important de remarquer que le code de calcul FITEQL version 3,2, ne prend pas en compte les changements de température. Il est donc nécessaire d'examiner l'effet de la température sur chacun des paramètres utilisés par le modèle avant d'effectuer la simulation des courbes de titrage.

##### I.2.2.5.1. Constantes d'acidité de surface

Pour  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , nous avons montré la présence de deux sites de surface différents :  $\equiv\text{ZrO}-$  et  $\equiv\text{PO}-$ . D'après le modèle à 2 pKa considéré dans ce travail, les réactions mettant en jeu de tels groupes peuvent être définies comme :



où :  $K_1^+$ ,  $K_1^-$  et  $K_2^+$ ,  $K_2^-$  sont les constantes associées aux équilibres acido-basique pour les sites de surface  $\equiv \text{ZrO}-$  et  $\equiv \text{PO}-$ , respectivement.

Les constantes d'acidité de surface de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  seront déterminées lors de la simulation des courbes de titrages potentiométriques du matériau acquises à des températures allant de 25°C à 90°C.

#### I.2.2.5.2. Concentration totale des sites de surface

La concentration totale des sites de surface du matériau ( $N_t$  : exprimée en mol/L) a été calculée à partir des valeurs de la surface spécifique ( $S_A$  : exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ ), de la densité de sites ( $d_s$  : exprimée en sites/ $\text{nm}^2$ ) et de la concentration du solide en suspension ( $C_S$  : exprimée en g/L), en utilisant la relation suivante :

$$N_t = d_s \cdot S_A \cdot C_S \cdot 1,66 \cdot 10^{-6} \quad \text{Equation 18}$$

La concentration totale des sites pour  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , ainsi calculée, est égale à  **$8,4 \times 10^{-4}$  mol/L**. Cette valeur de  $N_t$  sera donc considérée comme valeur initiale lors de la modélisation des courbes de titrages potentiométriques. Quant à l'effet de la température, nous avons observé que la densité de sites de surface était un paramètre intrinsèque au matériau et restait constant quelle que soit la température. De ce fait, la valeur de  $N_t$  restera aussi constante. Ainsi, la valeur de  $N_t$  avec laquelle est obtenu le meilleur ajustement pour l'ensemble des courbes de titrages potentiométriques (25°C à 90°C) sera la valeur retenue.

#### I.2.2.5.3. Capacité de surface

A ce jour, il n'existe pas d'étude recensée dans la littérature concernant la mesure directe de la capacité de surface à l'interface solide-solution. Toutefois, en tant que paramètre ajustable, la valeur de la capacité des divers oxydes a été estimée de la

modélisation des données expérimentales [14]. Concernant les phosphates, les études restent rares et les valeurs des différents paramètres ajustables et en particulier la capacité, sont encore en discussion. Pour les oxydes, les valeurs de capacité de surface utilisées dans la plupart des travaux sont comprises entre 1,0 et 1,5 F.m<sup>-2</sup> [14]. Néanmoins, de telles valeurs n'ont pas été satisfaisantes dans le cas des phosphates. Dans les études portant sur divers phosphates (ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Zr<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Th<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), Drot *et al* [5] ont tenté de modéliser les courbes de titrages de ces composés en utilisant une valeur de capacité de l'ordre de l'unité sans parvenir à une simulation satisfaisante, ce qui les a mené à augmenter la valeur de cette grandeur. Ils ont trouvé ainsi qu'une valeur de capacité égale à 3,1 F.m<sup>-2</sup> apparaît comme le meilleur compromis pour aboutir à une bonne modélisation des courbes de titrages des différents phosphates. Plus tard, ces mêmes auteurs ont réussi la modélisation des données expérimentales d'autres composés phosphatés, LaPO<sub>4</sub> en particulier [7], en utilisant cette même valeur de capacité. Donc, une valeur de capacité de surface égale à 3,1 F.m<sup>-2</sup> semble être la plus appropriée pour la modélisation des courbes de titrages de Zr<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> à température ambiante. De plus, l'utilisation de cette valeur permettra de comparer directement nos résultats avec ceux obtenus précédemment.

Nous avons déjà signalé que la température peut être difficilement modifiée dans le code de calcul FITEQL. Cependant, les premières études réalisées sur des oxydes suggèrent qu'il est possible de rendre compte des variations de température à travers des propriétés électrostatiques de la surface. En effet, la contribution électrostatique pour les réactions de complexation de surface est donnée par la relation :  $e^{(-\Delta z.F.\Psi/R.T)}$ , où  $\Delta z$  est la variation de charge des espèces,  $F$  la constante de Faraday,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $\Psi$  est le potentiel de surface et  $T$  la température absolue. Dans le modèle à capacitance constante, le potentiel de surface est lié à la charge de surface ( $\sigma$ ) par la relation de l'Equation 11. La contribution électrostatique est alors :  $e^{(-\Delta z.F\sigma/C.R.T)}$ , dans lequel  $-\Delta z$ ,  $F$  et  $R$  sont des paramètres connus. Ainsi, pour une température donnée les seuls paramètres inconnus sont :  $\sigma$  et  $C$ . Le premier des paramètres est obtenu à partir des données de titrages potentiométriques. Donc, à priori, il est possible de rendre compte des changements de température par les variations de capacité [22,23].

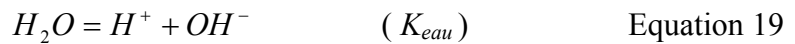
Halter *et al* [23] ont déterminé les constantes d'acidité de surface de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à des températures allant de 25 à 70°C en utilisant le modèle à capacitance constante. Ces auteurs ont observé que la valeur de capacité, diminuait de 1,023 F/m<sup>2</sup> à 0,978 F/m<sup>2</sup> lorsque la température était augmentée de 25°C à 50°C, puis augmentait très légèrement à 70°C, valant 0,982 F/m<sup>2</sup>. Pour Angove *et al* [30], la valeur de capacité de surface, observée lors de la



modélisation des courbes de titrages potentiométriques de suspensions de kaolinite utilisant le même modèle à capacitance constante, diminuait de 2,1 F/m<sup>2</sup> à 1,8 F/m<sup>2</sup> avec une augmentation de la température de 25°C à 70°C. Machesky *et al* [22], ont utilisé le modèle de la triple couche pour déterminer les constantes d'acidité de surface de TiO<sub>2</sub> à des températures de 25°C et jusque 250°C. Ils ont observé que la valeur de la capacité  $C_1$  diminuait de 1,90 F/m<sup>2</sup> à 1,70 F/m<sup>2</sup> avec une augmentation de la température de 25° à 50°C, mais augmentait à plus hautes températures, valant 2,10 F/m<sup>2</sup> à 100°C.

#### I.2.2.6. Produit ionique de l'eau

Dans la première partie de cette étude, nous avons observé que la valeur du point de charge nulle diminuait légèrement avec la température. Ce comportement est associé à la variation des constantes d'acidité de surface, mais aussi à la variation du produit ionique de l'eau ( $K_{eau}$ ) avec la température [19-25]. Celui-ci étant une valeur d'entrée du code de calcul, il doit être corrigé pour la modélisation des courbes de titrage aux différentes températures étudiées. L'autoprotolyse de l'eau et sa constante d'équilibre sont représentées par les relations suivantes :



$$K_{eau} = [H^+](\gamma_{H^+})[OH^-](\gamma_{OH^-}) \quad \text{Equation 20}$$

Pour les différentes températures étudiées, les valeurs standards du produit ionique de l'eau ( $K_{eau}$ ) à force ionique nulle et pression de 1 bar, reportées dans la littérature, sont présentées dans le Tableau 4 [31]. Ces valeurs ont été corrigées de la force ionique ( $I=0,1M$ ) à l'aide de l'Equation 13, afin d'obtenir les valeurs correspondant à nos conditions expérimentales. Nous utiliserons donc ces dernières valeurs pour la modélisation des courbes de titrages potentiométriques en fonction de la température.

Tableau 4. Valeurs du produit ionique de l'eau aux températures étudiées dans ce travail : valeurs standards ( $I=0$ ) et valeurs corrigées de la force ionique ( $I=0,1 M$ ).

$T(^{\circ}C)$	25	50	75	90
$\log K_{eau}$ $I=0$	-13,995	-13,275	-12,712	-12,457
$\log K_{eau}$ $I=0,1$	-13,853	-13,127	-12,556	-12,297

### I.2.2.7. Description du code de calcul FITEQL

La modélisation des courbes de titrages potentiométriques de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  acquises à différentes températures a été effectuée à l'aide du code de calcul FITEQL version 3.2. Ce code permet la modélisation des données expérimentales utilisant les principaux modèles de complexation de surface, dont le modèle à capacitance constante utilisé dans ce travail [32].

Le principe du code repose sur la minimisation des écarts entre les points expérimentaux et la courbe simulée par une méthode des moindres carrés. Les différents équilibres chimiques mis en jeu à l'interface solide-solution et dans la solution, sont définis de façon matricielle, en introduisant d'une part des entités chimiques « composantes », briques élémentaires qui permettront de définir de façon matricielle les entités chimiques « espèces » en fonction de ces composants et d'associer à chaque équilibre ainsi défini une constante  $K_{eq}$ , qui sera soit connue et fixée, soit ajustée par le code. Dans le cas du modèle à capacitance constante, la surface spécifique du matériau et la concentration du solide en suspension doivent par ailleurs être précisées, ainsi que la capacité de surface  $C$ .

La qualité de l'ajustement est estimée grâce à la valeur du paramètre  $WSOS/DF$  donné par le code de calcul, où  $SOS$  représente la somme pondérée à l'aide des erreurs expérimentales, du carré des différences, pour chaque point, entre courbe expérimentale et courbe calculée, et  $DF$  représente le nombre de degrés de liberté du système. Selon l'auteur de ce code, un bon ajustement donne des valeurs  $WSOS/DF$  comprises entre 1 et 20.

### I.2.2.8. Simulation des courbes de titrages potentiométriques

Pour la modélisation des courbes de titrages potentiométriques de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  pour des températures allant de 25°C à 90°C, nous avons six paramètres ajustables : les quatre constantes d'acidité de surface :  $K^+$  et  $K^-$  pour chacun des sites de surface considérés ( $\equiv\text{PO}-$  et  $\equiv\text{ZrO}-$ ), la capacité de surface  $C$  et la concentration totale de sites de surface  $N_t$ . Dans un premier temps, nous avons utilisé la valeur de la concentration totale de sites de surface déterminée expérimentalement ( $8,4 \cdot 10^{-4}$  mol/L) correspondant à 4,2 sites/nm<sup>2</sup> et la valeur de capacité de 3,1 F/m<sup>2</sup>. Nous disposons également des valeurs de la surface spécifique (1,2 m<sup>2</sup>/g) et du produit ionique de l'eau en fonction de la température (cf. Tableau 4). De plus, le rapport des sites de surface a été estimé en considérant la proportion relative d'atomes d'oxygène en surface des groupements phosphate et « oxo » déterminée au cours de l'étude spectroscopique XPS, soit un rapport  $\equiv\text{PO}- / \equiv\text{ZrO}-$  égale à 7/2.

Le résultat de la simulation des courbes de titrages potentiométriques pour les différentes températures étudiées est présenté sur la Figure 10a-d. En général, nous observons un bon accord entre les points expérimentaux et la courbe simulée pour des températures allant de 25°C à 75°C, alors que pour la courbe obtenue à 90°C, l'accord est un peu moins bon. Ceci vient probablement d'erreurs expérimentales résultant de l'évaporation de la solution lors de la réalisation du titrage à cette température.

Les incertitudes sur le pH et la concentration en protons introduites dans le code de calcul, sont de 0,2 unité et de 2%, respectivement. Les valeurs des constantes d'acidité de surface calculées pour chacune des températures étudiées, ainsi que les valeurs de la capacité de surface et du produit ionique de l'eau introduites dans le code de calcul, sont présentés dans le Tableau 5. La précision sur les constantes de protonation et de déprotonation des sites de surface est estimée à 0,2 sur leur logarithme, en tenant compte de l'optimisation de la concentration total en sites de surface, la valeur de capacité et de l'incertitude liée à la température sur la qualité de l'ajustement.

Tableau 5. Constantes d'acidité de surface issues de la modélisation des courbes de titrages potentiométriques de  $Zr_2O(PO_4)_2$  aux différentes températures étudiées. Valeurs de la capacité de surface, du produit ionique de l'eau et valeurs du point de charge nulle.

T(°C) (±3)	Capacité (F/m <sup>2</sup> )	Log K <sub>eau</sub>	pH <sub>pcn</sub>	N <sub>t</sub> (mol/L)	≡ZrO-		≡PO-		WSOS/ DF
					log K <sub>1</sub> <sup>+</sup>	log K <sub>1</sub> <sup>-</sup>	log K <sub>2</sub> <sup>+</sup>	log K <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
25	3,1	-13,9	4,8	1,4.10 <sup>-3</sup>	3,2	-5,6	3,6	-6,7	2,1
50	3,1	-13,1	4,5	1,4.10 <sup>-3</sup>	3,2	-5,0	3,6	-6,1	0,8
75	3,1	-12,6	4,4	1,4.10 <sup>-3</sup>	3,2	-4,8	3,6	-5,8	1,7
90	3,1	-12,3	4,3	1,4.10 <sup>-3</sup>	3,2	-4,7	3,6	-5,6	2,8

La concentration totale en sites de surface (N<sub>t</sub>) permettant d'obtenir le meilleur ajustement de l'ensemble des courbes de titrages potentiométriques (25°C à 90°C) valait 1,4.10<sup>-3</sup> mol/L, soit 7 sites/nm<sup>2</sup>. Cette valeur de densité de sites est comparable à celle trouvée par Drot *et al* [5] et Finck [10] lors de la modélisation des courbes de titrages potentiométriques de  $Zr_2O(PO_4)_2$  et  $ZrP_2O_7$ , respectivement. Différentes valeurs de la capacité de surface ont été testées lors de la simulation des données expérimentales à des températures différentes de l'ambiante. Néanmoins, nous avons observé que cette grandeur avait peu d'influence sur l'ajustement des courbes, comme il était observé dans le cas des oxydes. De ce fait, la valeur de la capacité a été fixée à la même valeur lors de la simulation de l'ensemble des données expérimentales.

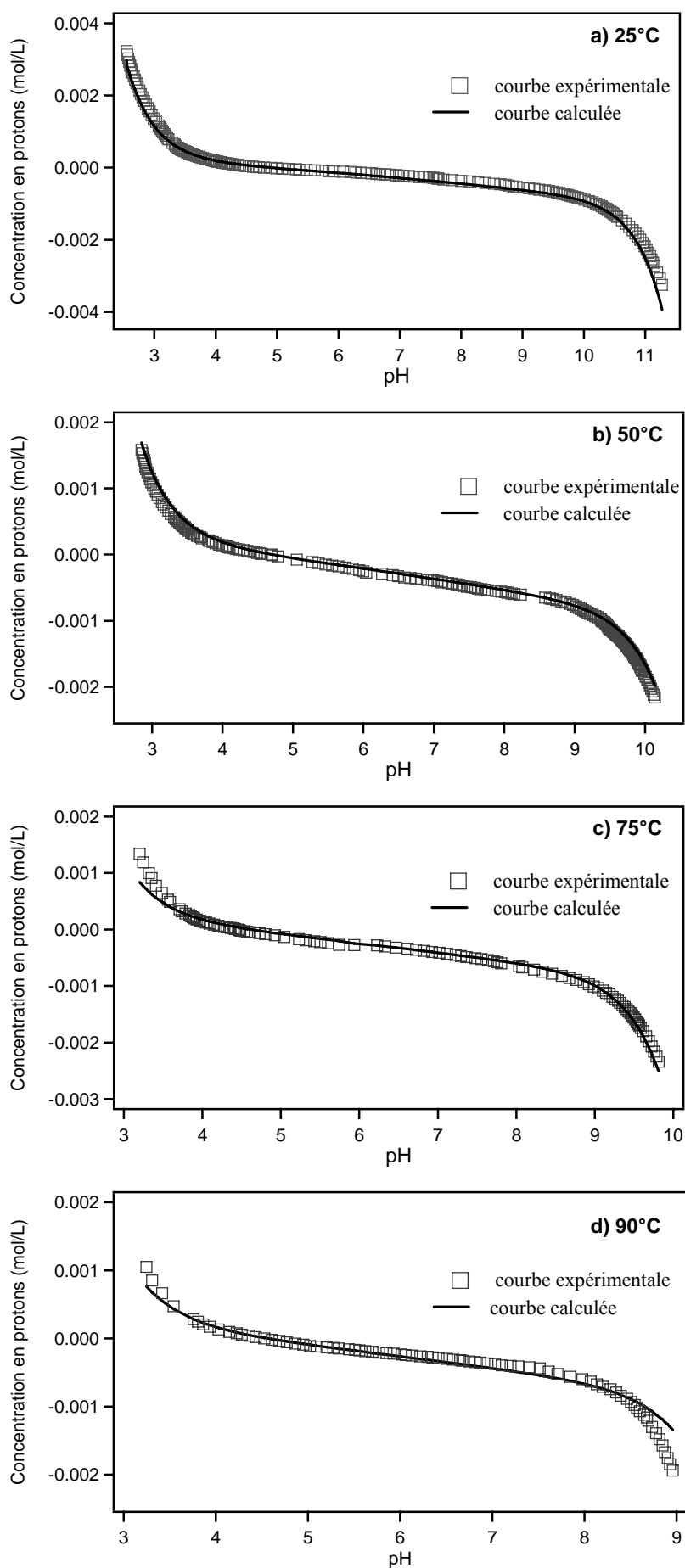


Figure 10. Modélisation des courbes de titrages potentiométriques de  $Zr_2O(PO_4)_2$  aux températures de : a) 25°C, b) 50°C, c) 75°C, d) 90°C. (Conditions expérimentales : milieu  $KNO_3$  0,1 M, concentration du solide en suspension 100 g/L). Courbe expérimentale (□) et courbe calculée (—).

Les valeurs des constantes d'acidité de surface pour  $Zr_2O(PO_4)_2$  à température ambiante, ont été déterminées précédemment par Drot *et al* [5]. Elles valent :  $\log K^+ = 3,3$  et  $\log K^- = -3,9$ , et  $\log K^+ = 4,4$  et  $\log K^- = -5,3$ , pour les réactions de protonation et de déprotonation des sites de surface  $\equiv ZrO-$  et  $\equiv PO-$ , respectivement. Les valeurs des constantes associées à la réaction de déprotonation des sites de surface ( $\equiv ZrO-$  et  $\equiv PO-$ ) acquises par ces auteurs, présentent un caractère plus acide par rapport à celles obtenues dans ce travail (cf. Tableau 5). Par ailleurs, nous observons que la constante correspondant à la réaction de protonation des sites de surface ( $\equiv ZrO-$  et  $\equiv PO-$ ), n'évolue pas avec la température (réaction athermique) tandis que celle relative à la déprotonation augmente (réaction endothermique). La variation de la constante de déprotonation pour les deux sites de surface, induit un léger décalage dans la position du point de charge nulle vers des pH acides, observé au cours des expériences de titrage en masse. Ceci signifie que lorsque la température augmente, la déprotonation des sites de surface a lieu pour des valeurs de pH de plus en plus basses, ce qui va pouvoir favoriser la sorption des cations.

### I.2.3. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

La dépendance en température des constantes d'acidité de surface permet, par l'application de l'équation de van't Hoff, d'avoir accès aux grandeurs thermodynamiques ( $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) associées aux réactions se déroulant à l'interface solide-solution.

La constante d'équilibre  $K$  étant une fonction de la température  $T$ , une modification de  $T$  va donc entraîner la perturbation de l'équilibre. Le système va alors évoluer vers un autre état d'équilibre caractérisé par une valeur de  $K$  différente. La dépendance de  $K$  vis-à-vis de la température est donnée par la loi de van't Hoff :

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Equation 21}$$

où  $R$  est la constante de gaz parfait et  $T$  la température absolue (exprimé en K).  $\Delta S^\circ$  est considérée constante sur l'intervalle de températures étudiées.

Les logarithmes des constantes d'acidité de surface de  $Zr_2O(PO_4)_2$  en fonction de la température, ont été calculés au cours du paragraphe précédent (cf. Tableau 5). Donc, en utilisant la relation de van't Hoff, la variation d'enthalpie de réaction peut être déduite en traçant  $\log K$  vs.  $1/T$ , selon l'équation suivante :

$$\log K = -\frac{\Delta H^\circ}{2,3RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2,3R} \quad \text{Equation 22}$$

La Figure 11 représente la dépendance en température des constantes de déprotonation des sites de surface ( $\equiv\text{ZrO-}$  et  $\equiv\text{PO-}$ ). La constante de protonation n'évoluant pas avec la température, elle n'est pas représentée sur cette figure. La pente de la droite  $\log K = f(1/T)$  permet d'accéder directement à l'enthalpie standard de réaction,  $\Delta H^\circ$ , alors que l'ordonnée à l'origine renseigne sur la variation d'entropie standard.

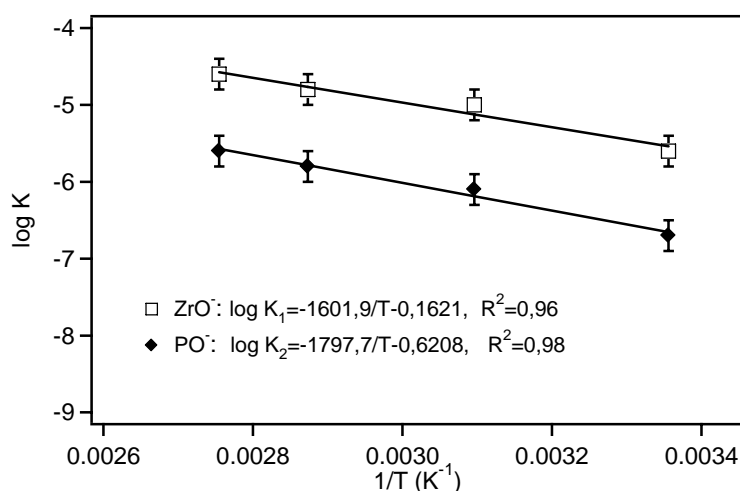


Figure 11. Dépendance avec la température des constantes de déprotonation des sites de surface de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ .

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  associées à la déprotonation des sites de surface ( $\equiv\text{ZrO-}$  et  $\equiv\text{PO-}$ ) sont positives (cf. Tableau 6), ce qui confirme le caractère endothermique de la réaction de déprotonation. Les enthalpies de déprotonation pour les deux sites de surface sont du même ordre de grandeur et proches de celles obtenues par Finck [10] pour  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ , valant 22,2  $\text{kJ.mol}^{-1}$  et 25,5  $\text{kJ.mol}^{-1}$  pour la réaction de déprotonation des sites de surface  $\equiv\text{ZrO-}$  et  $\equiv\text{PO-}$  respectivement.

Par ailleurs, la constante de protonation des sites de surface ( $\equiv\text{ZrO-}$  et  $\equiv\text{PO-}$ ) n'ayant pas été sensible à la température, la variation d'enthalpie est égale à zéro (donc réaction athermique). En revanche, cette réaction est accompagnée des valeurs d'entropie positives (cf. Tableau 6), indiquant une augmentation du désordre dans le système. D'après ce résultat, la réaction de protonation de la surface de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , est donc favorisée par l'entropie.

Tableau 6. Grandeurs thermodynamiques associées aux réactions acido-basiques de la surface de  $Zr_2O(PO_4)_2$ .

Réaction	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)
$\equiv ZrOH_2^+ \leftrightarrow \equiv ZrOH + H^+$	0	$61 \pm 20$
$\equiv ZrOH \leftrightarrow \equiv ZrO^- + H^+$	$31 \pm 10$	$-3 \pm 0$
$\equiv POH_2^+ \leftrightarrow \equiv POH + H^+$	0	$69 \pm 20$
$\equiv POH \leftrightarrow \equiv PO^- + H^+$	$34 \pm 10$	$-12 \pm 10$

En dehors de l'étude effectuée par Finck [10], il n'existe pas d'autres études rapportant des grandeurs thermodynamiques relatives aux réactions impliquant la surface de solides phosphatés. Par contre, diverses études rapportent des valeurs d'enthalpie et d'entropies associées aux réactions acido-basiques de la surface de plusieurs oxydes. Halter *et al* [23] ont déterminé les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie des réactions de protonation et de déprotonation de la surface de l'alumine par la relation de van't Hoff en utilisant le modèle à capacitance constante, valant -13,098 kJ/mol et 5,269 kJ/mol, respectivement. Les valeurs d'enthalpie pour ces mêmes réactions et pour cette même matrice ont été déterminées également par Tombàcz *et al* [33] par la méthode de microcalorimétrie, valant -31 kJ/mol et 39 kJ/mol, respectivement. Morel *et al* [25] ont utilisé également la méthode de microcalorimétrie pour déterminer des enthalpies de première et de deuxième déprotonation de l'alumine, valant respectivement 80 kJ/mol et 5 kJ/mol. Les différences dans les valeurs d'enthalpie déterminées dans les diverses études peuvent avoir comme origine des différences notables dans les conditions opératoires utilisées et le traitement des données expérimentales.

Par ailleurs, Angove *et al* [30,34] rapportent des enthalpies associées à la réaction de déprotonation d'une kaolinite et d'une goethite, déterminées à partir de la dépendance en température des constantes de réaction, en utilisant le modèle à capacitance constante, valant 32 kJ/mol et 35 kJ/mol, respectivement. Ces réactions étant accompagnées de variations d'entropie négatives (-40 J/K.mol et -75 J/K.mol), ces résultats sont comparables avec ceux obtenus dans ce travail, et ceux rapportés par Tzombàcz *et al* [33], qui ont déterminé une valeur de 39 kJ/mol par titrages microcalorimétriques de suspensions d'alumine.

## **CONCLUSION**

Les informations présentées dans ce premier chapitre ont permis de rendre compte de la caractérisation du matériau du point de vue physico-chimique et morphologique, ainsi que du point de vue des propriétés de surface.

Dans la première partie de ce chapitre, la préparation de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  a été décrite. Le couplage des informations obtenues par diffraction des rayons X par la poudre et par spectroscopie infrarouge a permis de montrer qu'aucune phase minoritaire n'était présente dans le matériau synthétisé. Des expériences de dissolution effectuées à 90°C ont montré une faible solubilité du solide sur toute la gamme de pH considérée. Enfin, une étude spectroscopique par XPS de la surface du matériau a permis d'identifier la nature des sites de surface ( $\equiv\text{PO-}$  et  $\equiv\text{ZrO-}$ ) susceptibles d'interagir avec le cation.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, l'effet de la température sur les propriétés acido-basiques de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  a été étudié. Tout d'abord, le point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pcn}}$ ) a été déterminé à des températures allant de 25°C à 90°C par titrages en masse. Les résultats ont montré que la valeur du point de charge nulle diminuait légèrement avec l'augmentation de la température. Ce comportement a été associé à la variation des constantes d'acidité de surface et du produit ionique de l'eau avec la température. Ensuite, des titrages potentiométriques réalisés aux différentes températures considérées ont permis de déterminer les valeurs des constantes d'acidité de surface du matériau, par la simulation des données expérimentales, en utilisant le modèle à capacitance constante. La constante de protonation des sites de surface  $\equiv\text{PO-}$  et  $\equiv\text{ZrO-}$ , n'évoluait pas avec l'augmentation de la température, alors que, celles de déprotonation augmentaient. La variation des constantes de déprotonation des sites de surface ( $\equiv\text{PO-}$  et  $\equiv\text{ZrO-}$ ) avec la température, induit donc une diminution dans la valeur du point de charge nulle. Ce même comportement a été observé précédemment dans divers oxydes [19-25]. Finalement, la dépendance en température des constantes d'acidité de surface de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  a permis de déterminer, par l'application de la relation de van't Hoff, les grandeurs thermodynamiques associées. Cette étude a mis en évidence le caractère endothermique de la réaction de déprotonation des sites de surface, alors que celle de protonation n'est pas sensible au changement de température (réaction athermique).

L'effet de la température sur les propriétés acido-basiques de la surface, va se répercuter sur les propriétés de rétention de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . Ceci sera vérifié dans le prochain chapitre de ce manuscrit. Par ailleurs, les valeurs des constantes d'acidité de surface, vont



servir à la modélisation ultérieure des sauts de sorption des ions uranyle sur le matériau (cf. Chapitre III).

## REFERENCES

---

- [1] Gebert, W., and Tillmanns, E., “Die Kristallstruktur von Dizircondiorthosphat (Crystal structure of dizirconium diorthophosphate)” *Acta Crystallographic* (1975), **B31**, 1976, pp. 1768-1770.
- [2] Alamo, J. and Roy, R., “Revision of Crystalline Phases in the System  $\text{ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ”, *Communications of the American Ceramic Society*, **67**, 1984, pp. C80.
- [3] Drot R., “Sorption des ions U(VI) et Eu(III) à l’interface solution-solides phosphatés : Etude structural et mécanismes ”, Thèse Université Paris XI Orsay, 1998.
- [4] Brandel, V., Dacheux, N., Pichot, E. and Genet, M., “Chemical Conditions of Synthesis of  $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Preparation of Thorium Phosphate-Hydrogenphosphate as Precursor”, *Chemistry of Materials*, **10**, No. 1, 1998, pp. 345-350.
- [5] Drot R., Lindecker C., Fourest B. and Simoni E., “Surface characterization of zirconium and thorium phosphate compounds”, *New Journal Chemical*, **22**, 1998, pp. 1105-1109.
- [6] Kwok R.W., “XPSpeack version 3,0”, The Chinese University of Hong-Kong, 1997.
- [7] Ordoñez-Regil E., Drot R., Simoni E. and Ehrhardt J.J., “Sorption of Uranium (VI) onto Lanthanum Phosphate Surfaces”, *Langmuir*, **18**, 2002, pp. 7977-7984.
- [8] Lomenech C., Simoni E., Drot R., Ehrhardt J.J., “Sorption of uranium (VI) species on zircon: structural investigation of the solid/solution interface”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **261**, 2003, pp. 221-232.
- [9] Drot R., Simoni E., Alnot M. and Ehrhardt, J.J., “Structural Environment of Uranium (VI) and Europium (III) Species Sorbed onto Phosphate Surface: XPS and Optical Spectroscopy Studies”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **205**, Issue 2, 15 September 1998, pp. 410-416.
- [10] Finck N., “Effets de la temperature sur les mécanismes d’interaction entre les ions europium (III) et uranyle le diphosphate de zirconium”, Thèse Université Paris XI Orsay, 2006.
- [11] Base de données XPS, AES, UPS and ESCA, sur internet: [www.lasurface.com](http://www.lasurface.com), CNRS.

- 
- [12] Bénard P. et Louër D, Dacheux N., Brandel V., Genet M., “U(UO<sub>2</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, a New Mixed-Valence Uranium Orthophosphate: Ab Initio Structure Determination from Powder Diffraction Data and Optical and X-ray Photoelectron Spectra”, *Chemistry of Materials*, **6**, 1994, pp.1049-1058.
- [13] Dacheux N., Brandel V. and Genet M., “Solid solutions of uranium and thorium phosphates: synthesis, characterization and X-ray photoelectron spectroscopy”, *New Journal Chemistry*, **20**, 1996, pp. 301-310.
- [14] Hayes K.F., Redden G., Ela W., Leckie J.O., “Surface Complexation Models: An Evaluation of Model Parameter Estimation Using FITEQL and Oxide Mineral Titration Data”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **142**, 1991, pp. 448-469.
- [15] Joong, S. and Schawarz, A., “Estimation of the Points of Zero Charge of Simple Oxide by Mass Titration”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **130**, No. 1, 1989, pp.157-164.
- [16] Reymond J.P., Kolenda, F., “Estimation of the Points of Zero Charge of Simple and Mixed Oxides by Mass Titration *Powder Technology*, **103**, 1999, pp. 30-39.
- [17] Dzombak D.A. and Morel F.M., *Surface Complexation Modeling: Hydrous ferric oxide*, eds. Wiley & Sons, New York, 1990, pp. 393.
- [18] Sposito G., *The surface chemistry of soils*, Oxford University Press, 1984.
- [19] Brady P.V., “Silica Surface Chemistry at Elevated Temperatures”, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **56**, 1992, pp. 2941-2946.
- [20] Brady P.V., *American Journal Science*, Surface Chemistry and Silicate Dissolution at Elevated Temperatures, **292**, 1992, p. 639-658.
- [21] Shoonen M.A., “Calculation of the Point of Zero Charge of Metal Oxides between 0 and 350°C”, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **58**, 1994, pp. 2845-2851.
- [22] Machesky M.L., Welsolowski, D.J., Palmer, D.A. and Ichiro-Hayashi, “Potentiometric Titrations of Rutile Suspensions to 250°C”, *Journal of colloid and interface science*, **200**, 1998, pp. 298-309.
- [23] Halter W.E., “Surface acidity of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> between 25 and 70°C”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, No. 19/20, 1999, pp. 3077-3085.
- [24] Mustafa S., Dilara Z., Neelofer Z., Naeem A. and Tasleem, “Temperature Effect on the Surface Properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Journal of colloid and interface science*, **204**, 1998, pp. 284-393.

- 
- [25] Morel J.P., Marmier N., Hurel C., Morel-Desrosiers N., "Effect of temperature on the acid-base properties titration experiments", *Journal of colloid and interface science*, **298**, 2006, pp. 773-779.
- [26] Jolivet J-P., "De la solution à l'oxyde", Inter Edition/CNRS, Paris, 1994.
- [27] Eglizaud N., Etude de phénomènes de sorption à haute température : cas de l'euporium sur la zircone, Projet de fin d'études, CPE Lyon, ENSCP, EDF, 2003.
- [28] Stumm W., "Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems", Wiley Interscience, 1992, pp. 428.
- [29] Grenthe I., *et-al*, *Chemical Thermodynamics of Uranium*, Vol.1, Elsevier Science Publishers, North-Holland, 1992, pp. 724.
- [30] Angove M.J., Johnson B.B., Wells J.D., "The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on Kaolinite", *Journal of colloid and interface science*, **204**, No. 1, 1998, pp. 93-203.
- [31] Handbook of Chemistry and Physics, 84<sup>th</sup> edition, ed CRC PRESS, New York, 2003-2004.
- [32] Herbelin A. and Westall J., *FITEQL: computer Program for Determination of chemical Equilibrium Constants from Experimental Data, version 3.2*, Department of Chemistry, Oregon State University, Oregon 97331, 1996.
- [33] Tombácz E., Szekeres M., and Klumpp E., "Interfacial Acide-Base Reactions of Aluminum Oxide Dispersed in Aqueous Electrolyte Solutions, 2. Calorimetric Study on Ionization of Surface Sites", *Lagmuir*, **17**, 2001, pp. 1420-1425.
- [34] Angove M.J., Johnson B.B., Wells J.D., "The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on Goethite", *Journal of colloid and interface science*, **211**, No. 2, 1999, pp. 281-290.

***CHAPITRE II :***  
***ETUDE DE LA SORPTION***  
***DES IONS URANYLE SUR***  
 ***$Zr_2O(PO_4)_2$  : SAUT DE***  
***SORPTION ET ETUDE***  
***STRUCTURALE***



## **CHAPITRE II**

### **SORPTION DES IONS URANYLE SUR $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ : SAUT DE SORPTION ET ETUDE SPECTROSCOPIQUE**

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'influence de la température sur les propriétés acido-basiques du matériau. Ainsi, nous avons observé que la variation des constantes d'acidité de surface induisait une diminution légère du point de charge nulle avec l'augmentation de la température. Ces variations peuvent se répercuter sur la rétention de cations en surface du matériau.

L'effet de la température et donc des propriétés de réactivité de la surface sur la sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  sera abordé dans ce chapitre. Pour cela, nous allons adopter une démarche consistant à coupler des données macroscopiques aux données structurales. La première partie sera consacrée à l'acquisition des sauts de sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  pour des températures allant de 25°C à 90°C. Sachant que la température affecte la spéciation du cation en solution [1,2], l'influence de ce paramètre sur la chimie en solution de l'uranyle sera abordée dans cette étude. Dans la deuxième partie, une étude structurale du système  $\text{UO}_2^{2+}/\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  sera effectuée à l'aide des techniques de spectroscopie laser à résolution temporelle (SLRT) et de spectroscopie d'absorption X (EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure). La technique spectroscopique SLRT permet de déterminer la nature et le nombre des complexes de surface formés, alors que la spectroscopie EXAFS donne des informations sur la coordinence de l'élément sondé, ce qui permettra de proposer une structure locale des complexes de surface. Enfin, compte tenu des diagrammes de répartition des espèces du cation en solution, l'analyse générale des résultats issus des expériences de sorption (approche macroscopique) couplée aux données structurales, permettra de définir les équilibres de sorption.

#### **II.1. SORPTION DES IONS URANYLE SUR $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE**

L'acquisition de sauts de sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  pour des températures allant de 25°C à 90°C, sera abordée dans la première partie de ce chapitre. Dans un premier temps, nous allons présenter les conditions expérimentales et le protocole

opératoire utilisés. Pour les expériences en température, un nouveau dispositif expérimental sera adapté. Enfin, les isothermes de sorption obtenues seront ensuite présentées et discutées.

### **II.1.1. DEFINITION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES**

Les isothermes de sorption sont sensibles à différents paramètres qui affectent la rétention des ions sur la surface du solide. Ces paramètres sont le sel de fond, la force ionique, la concentration du cation et les différents phénomènes cinétiques : hydratation de la surface et sorption du cation. Dans ce qui suit, nous allons définir chacun de ces paramètres pour le système étudié.

#### **II.1.1.1. Choix du sel de fond et force ionique**

Nous avons souligné précédemment que l'utilisation d'une force ionique constante permet d'éviter la variation des coefficients d'activité des espèces en solution. Ainsi, nous avons choisi de travailler toujours à force ionique 0,1 M. Cependant, pour les expériences de sorption, le sel de fond utilisé pour fixer cette force ionique doit être le plus indifférent possible dans le milieu réactionnel, c'est-à-dire que ses ions constitutifs ne doivent pas être complexants de l'ion uranyle et ne pas être susceptibles de se sorber spécifiquement à la surface du solide, en évitant de cette manière d'avoir un système trop complexe. Parmi les différents électrolytes disponibles, nous avons choisi  $\text{NaClO}_4$  car les ions perchlorate ont la propriété de ne pas être complexants vis-à-vis de l'ion uranyle. De plus, ce sel de fond est fréquemment employé dans les études antérieures de sorption sur le même type de systèmes que le nôtre et permettra la comparaison des résultats avec ceux répertoriés dans la littérature.

#### **II.1.1.2. Définition des phénomènes cinétiques**

Préalablement à l'introduction du cation dans la suspension, nous devons respecter le temps nécessaire pour que le solide se mette en équilibre avec la solution, afin d'avoir une surface uniformément hydroxylée lors de l'introduction du cation. Dans le premier chapitre de cette thèse, nous avons discuté de la procédure employée pour la détermination de la durée de cette étape. Nous avons signalé aussi que le temps nécessaire à l'équilibre d'hydratation pour  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  est atteint au bout de 15 h.

Pour déterminer le temps nécessaire à la fixation des ions U(VI) en surface du solide, nous avons effectué des expériences de sorption pour différents temps de contact (25 min à 24 h) et à pH constant, en utilisant les mêmes conditions expérimentales que pour l'établissement des isothermes. De cette manière, l'équilibre de sorption est considéré comme atteint lorsque le taux de sorption devient constant avec le temps. Ainsi, nous avons déterminé que le temps nécessaire à la fixation du cation en surface du solide est d'environ 5 h.

Les cinétiques d'hydratation et de sorption sont sûrement plus rapides avec l'augmentation de la température. Cependant, nous avons choisi de travailler dans des conditions identiques dans toutes les expériences de sorption en fixant la durée de ces étapes à 24 h.

### II.1.1.3. Choix de la concentration initiale en ions uranyle

La grandeur qui permet de connaître le rapport entre la concentration de cation (dans notre cas l'ion uranyle) initialement présents en solution et la concentration de sites de surface disponibles est définie comme le facteur  $R$ .

$$R = \frac{[U(VI)]_{initiale}}{[sites]} \quad \text{Equation 23}$$

Dans des conditions telles que la totalité des cations métalliques introduits dans le système se fixent sur la surface, plus  $R$  est proche de 1, plus on se rapproche des conditions de saturation de sites de surface [3]. Donc, une valeur de  $R$  au-dessous de cette valeur sera nécessaire pour éviter la saturation de sites de surface.

La concentration des sites de surface, dans l'Equation 23, est déterminée à partir des valeurs de la surface spécifique, la densité de sites de surface et du rapport masse de solide/volume de solution. Pour les expériences de sorption, nous avons utilisé un rapport masse/volume égal à 15 g/L, soit 150 mg de solide dans 10 mL de solution. Ainsi, la concentration de sites de surface pour notre système sera égale à  $1,49 \times 10^{-4}$  M. D'autre part, la concentration initiale d'uranyle en solution choisie est égale à  $6 \cdot 10^{-5}$  M. Dans ces conditions, la valeur de  $R$  est égale à 0,8, considérant que les complexes de surface formés sont bidentates. Ces conditions seront donc utilisées dans toutes les expériences de sorption (de 25°C à 90°C).



La solution mère d'uranyle utilisée dans nos expériences de sorption, a été préparée à partir de cristaux de nitrate d'uranyle hexahydraté,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de marque Merck®. Les cristaux ont été dissous dans une solution de  $\text{NaClO}_4$  0,1 M ajustée à pH 2 par ajout d'une solution de  $\text{HClO}_4$  0,1 M, ceci de manière à éviter l'hydrolyse du cation. La concentration de cette solution mère est égale à  $1,5 \times 10^{-2}$  M.

### **II.1.2. PROTOCOLE DES EXPERIENCES DE SORPTION**

Les expériences de sorption ont été effectuées par des expériences en réacteurs fermés où est mis en contact l'ion étudié avec le solide en suspension. Dans toutes les expériences de sorption, nous avons utilisé des tubes en polypropylène, dont la température maximale de résistance à la chaleur est égale à 100°C. Cette valeur est juste à la limite considérant que la température maximale étudiée est 90°C. Cependant, il a été vérifié l'état des tubes après avoir été soumis aux conditions envisagées pour l'acquisition des sauts de sorption à plus haute température. Dans une étude précédente a été montré également qu'il n'y avait pas de sorption significative de l'ion uranyle sur les parois des tubes [4]. De plus, des échantillons témoins (mêmes conditions de sorption mais en absence du solide) ont été préparés en même temps, afin de soustraire des éventuelles erreurs expérimentales.

L'acquisition du saut de sorption à température ambiante a été effectuée selon le protocole décrit dans la littérature [5-7]. Pour les expériences de sorption en température, nous avons utilisé le même protocole de préparation des isothermes à température ambiante. Cependant, il a été nécessaire d'adapter un nouvel appareillage permettant de travailler à plus hautes températures.

#### **II.1.2.1. Protocole expérimental de sorption à température ambiante**

Pour chaque expérience, 150 mg du solide sont mis en contact avec 10 ml d'une solution  $\text{NaClO}_4$  0,1 M ajustée en pH (de 2 à 7) par des petits ajouts de  $\text{HClO}_4$  ou  $\text{NaOH}$ . Avant sa fermeture, les échantillons sont soumis à une atmosphère d'argon pour éliminer le  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Ensuite, les suspensions sont mises en agitation pendant 24 h à l'aide d'un agitateur rotatif à 45 tours par minute, permettant de cette manière l'hydratation du solide. L'étape de sorption commence avec l'ajout de 40  $\mu\text{l}$  de la solution mère à chacun des tubes, résultant en une concentration initiale en uranium de  $6 \times 10^{-5}$  M. Après agitation pendant 24 h, les suspensions sont centrifugées durant 30 minutes à 3000 tours par minute.

Le pH final est alors mesuré, puis 5 mL de surnageant sont prélevés afin d'effectuer le dosage de la teneur finale en uranium. Finalement, les échantillons destinés à l'étude spectroscopique, sont séparés de la solution aqueuse restante par filtration sur de verre fritté, puis lavés avec de l'eau déionisée (environ 1 mL) et séchés au dessiccateur. Pour la mesure du pH, nous avons utilisé une électrode combinée METTLER-TOLEDO®. L'incertitude associée à la mesure de pH est estimée à  $\pm 0,2$  unité.

#### **II.1.2.2. Protocole expérimental de sorption pour des températures allant de 50°C à 90°C**

Les expériences de sorption en température ont été réalisées à l'aide d'une étuve constituée d'un système d'agitation rotatif. Cette étuve permet de travailler à des températures jusqu'à 220°C. Les échantillons ont été préparés en utilisant le même protocole que les échantillons à température ambiante : dans des tubes en polypropylène individuels, ont été mis en contact 150 mg de solide avec 10 ml d'une solution  $\text{NaClO}_4$  0,1 M ajustée au pH désiré. Afin d'assurer que les tubes sont hermétiques et d'éviter la perte de la solution par évaporation, après passage sous argon, ils ont été recouverts par un ruban de téflon, puis fermés. Les temps d'hydratation et de sorption (ajout de 40  $\mu\text{l}$  de la solution mère d'uranium) ont été fixés également à 24 h. Après l'étape de sorption, l'agitation est arrêtée et les tubes restent ainsi pendant 1 h, temps estimé pour la décantation totale du solide. Le pH final est ensuite mesuré en utilisant une électrode pH à électrolyte solide et à double jonction téflon Fisher-Bioblock N54535. Préalablement aux mesures, l'électrode est étalonnée à la température d'étude. Pendant cette étape, le tube est conservé à la température d'étude à l'aide d'un bain-marie. Finalement, 5 mL de surnageant sont prélevés pour la quantification en uranium finale. Des isothermes de sorption ont été ainsi préparées aux températures : 50, 75 et 90°C. Les incertitudes associées aux mesures de pH et de température ont été estimées à 0,2 unités et 3°C, respectivement. Les échantillons destinés à l'étude spectroscopique sont filtrés sur verre fritté et lavés avec de l'eau deionisée puis gardés dans des étuves réglées à la température d'étude.

#### **II.1.2.3. Détermination du taux de sorption : Analyse par scintillation liquide $\alpha$**

La teneur finale en uranium est mesurée par scintillation liquide  $\alpha$ , selon le protocole décrit dans la littérature [8]. Les 5 mL de surnageant prélevés, sont introduits dans des tubes

de verre borosilicaté, puis, sont ajoutés 1 mL de HNO<sub>3</sub> 0,6 M et 1,5 mL du cocktail extractant-scintillant ALPHAEX de marque AMETEK, puis le mélange est mis en agitation à 24 tours par minute pendant 10 minutes. Après centrifugation à 2000 tours par minute pendant 15 minutes, 1 mL de la phase organique est prélevé et mis dans un tube de comptage spécial par scintillation liquide  $\alpha$ , ensuite le volume est complété avec 3 mL de toluène. Les mesures d'uranium ont été réalisées au moyen d'un appareil PACKARD 2700 TRICRAB. La durée du comptage a été de 2 h.

La concentration d'U(VI) sorbé (taux de sorption) a été calculée à partir de la concentration des ions uranyle en solution mesuré par scintillation liquide  $\alpha$ , en utilisant la relation suivante :

$$\text{Taux de sorption (\%)} = \frac{[U(VI)]_{\text{initiale}} - [U(VI)]_{\text{finale}}}{[U(VI)]_{\text{initiale}}} * 100 \quad \text{Equation 24}$$

La teneur initiale en uranium en contact avec le solide est déterminée en préparant un blanc dans des conditions strictement identiques, mais en l'absence de solide. L'incertitude associée à la détermination des taux de sorption a été évalué à 5%, d'après la reproductibilité des expériences.

### II.1.3. SAUT DE SORPTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

La présentation de l'ensemble des données expérimentales de sorption d'ions uranyle sur Zr<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sera suivie d'une première discussion des résultats basée principalement sur l'effet de la température sur l'allure et la position des sauts de sorption. D'autres informations sur l'allure générale des sauts de sorption seront également discutées. Par exemple, si le saut de sorption s'étend sur plusieurs unités de pH, notamment sur une gamme de pH où la spéciation du cation est complexe, il est possible de considérer la sorption de plus d'un type d'espèce d'uranium sur le solide, alors qu'un saut de sorption pentu suggère la présence d'un seul type d'espèce adsorbée en surface.

Sur la Figure 12a-d sont présentées les données expérimentales de la sorption des ions uranyle sur le solide pour des températures allant de 25°C à 90°C. Pour toutes les températures étudiées, le saut de sorption débute à pH ~ 3,5. Lorsque la température augmente, la sorption du cation augmente à pH constant : le taux de sorption maximal est atteint à des pH de plus en plus acides, révélant un *processus de sorption de nature endothermique*.

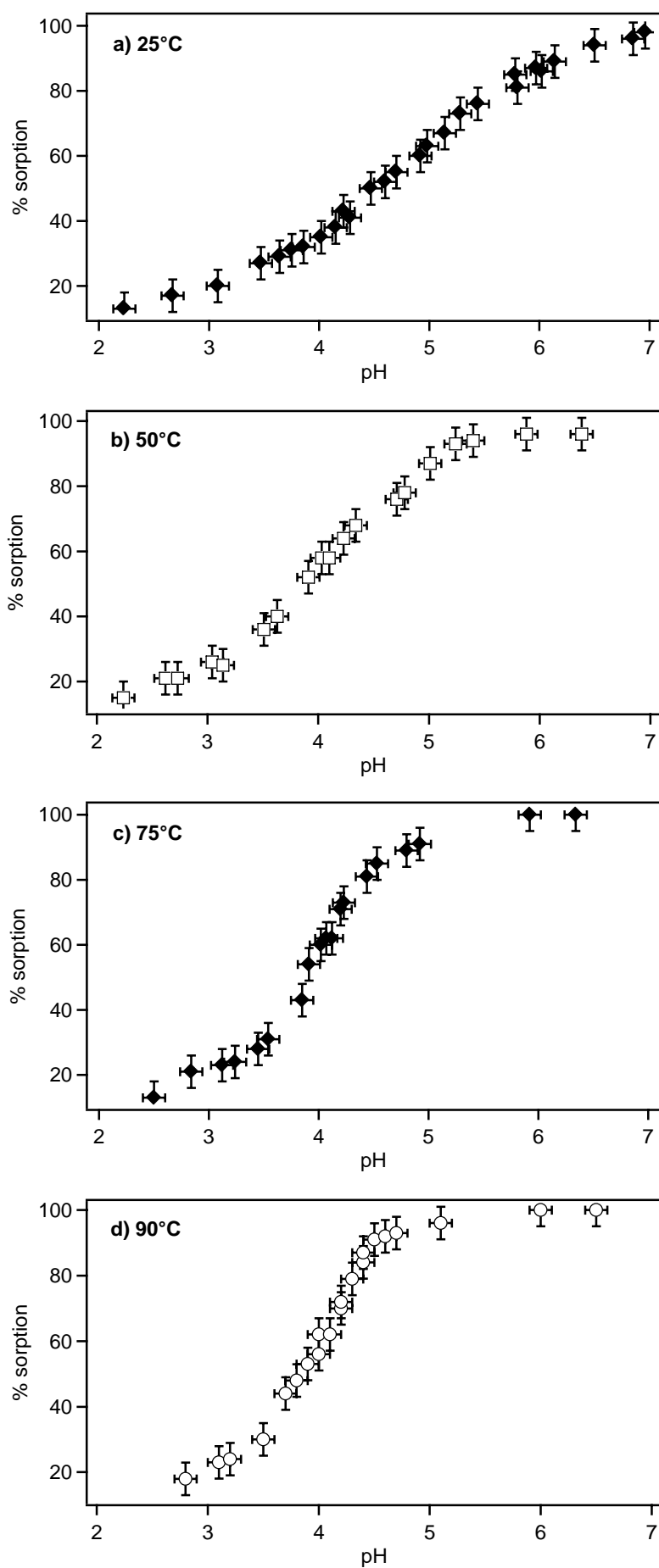


Figure 12. Saut de sorption de l'ion uranyle sur  $Zr_2O(PO_4)_2$  en milieu  $NaClO_4$  0,1 M aux températures : a) 25°C, b) 50°C, c) 75°C et d) 90°C. (Rapport masse/volume 15g/L, concentration initiale d'U(VI) en solution égale à  $6.10^{-5}$  M).

L'évolution des sauts de sorption avec la température s'explique probablement par :

- la variation des constantes d'acidité de surface avec la température ;
- la constante de réaction de sorption elle-même ;
- la variation de la spéciation du cation en solution avec la température;
- l'ensemble de tous ces phénomènes.

A température ambiante, le saut de sorption s'étend sur trois unités de pH (3 à 6). Considérant que pour des conditions de pH ( $\text{pH} > 5$ ) la chimie de l'uranyle est plus complexe, comme cela sera vu dans l'étude de spéciation du cation, on peut supposer donc la présence d'au moins une espèce chimique de (VI) sorbée. Par ailleurs, un saut de sorption étendu sur plusieurs unités de pH peut s'expliquer par la présence de plusieurs sites de surface de natures différentes [3,9]. Ceci étant le cas de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  pour lequel nous avons considéré deux sites de surface de natures différentes susceptibles d'interagir avec le cation : les sites  $\equiv\text{ZrO}-$  et les sites  $\equiv\text{PO}-$ . De ce fait, il est possible de considérer que différents équilibres soient impliqués dans le processus de sorption. A ce niveau du travail, une étude structurale est nécessaire afin de caractériser les différents complexes d'uranium en surface.

#### *Comparaison avec d'autres systèmes rapportés dans la littérature*

L'évolution du saut de sorption avec l'augmentation de la température est l'effet généralement observé dans les différentes études rapportées dans la littérature [10,11]. Cependant, cette évolution dépend des systèmes étudiés, ce qui peut être attribué aux caractéristiques propres du substrat et du cation analysé. Pour Eglizaud [10], le saut de sorption d'ions  $\text{Eu(III)}$  sur  $\text{ZrO}_2$  est décalé d'environ une unité de pH (vers les bas pH) lorsque la température augmente de  $25^\circ\text{C}$  à  $50^\circ\text{C}$ . Pour le système étudié dans ce travail  $\text{U(VI)/Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , un décalage du saut de sorption n'est pas observé, mais une inclinaison du saut de sorption, la sorption du cation étant favorisée par la température dans le deuxième palier de l'isotherme. Un comportement similaire a été observé par Finck [11] pour la sorption d'ions  $\text{Eu(III)}$  sur  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  pour des températures allant de  $25^\circ\text{C}$  à  $90^\circ\text{C}$ . Par contre, il a observé que la température n'a que peu d'influence sur la sorption d'ions uranyle

sur ce même substrat. Ceci s'explique probablement par des différents équilibres de sorption mis en jeu.

#### II.1.4. SPECIATION DE L'ION URANYLE EN EN SOLUTION

L'interprétation des données expérimentales de sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  requiert la connaissance préalable des espèces d'uranium présentes en solution susceptibles de se sorber en surface du solide. La formation des espèces en solution dépend de différents paramètres, tels que le pH, la concentration totale de l'ion en solution et la température. Nous observons ainsi que pour de basses concentrations d'uranium en solution, les espèces hydrolysées prédominent à des valeurs de pH proches de la neutralité, tandis qu'à haute concentration du cation, la formation des espèces hydrolysées intervient à des pH de plus en plus acides [12]. D'autre part, la distribution des espèces du cation en solution est affectée par la température puisque les propriétés de l'eau (solvant), comme la densité, la constante diélectrique, le produit ionique et la viscosité, varient avec la température. Ainsi, un changement minimum de température, par exemple de 25° à 50°C, peut se répercuter en l'apparition de nouvelles espèces ou la disparition d'autres. Grenthe *et al* [13] donnent deux tendances générales qui peuvent être observées lors de l'étude de la spéciation en solution à plus hautes températures. Elles sont :

- (i) La constante diélectrique de l'eau (solvant) décroît rapidement avec l'augmentation de la température. Ainsi, les espèces moins chargées ou de charge nulle sont favorisées à plus hautes températures, tandis que la proportion relative des espèces polynucléaires ou des espèces plus chargées décroît ;
- (ii) L'hydrolyse d'ions métalliques augmente avec la température.

Notre étude de sorption étant menée à différentes températures, il est important de déterminer la répartition des espèces de l'ion uranyle en solution pour chacune des températures étudiées. Enfin, d'autres espèces comme la présence de précipités d'uranyle et la formation de complexes carbonatés sont également impliquées dans la spéciation du cation en solution. Considérant ces faits, nous avons calculé les diagrammes de spéciation de l'ion uranyle en solution pour des conditions expérimentales identiques à celles des

expériences de sorption, afin d'identifier les espèces prédominantes dans la gamme de pH et de températures étudiées.

#### II.1.4.1. Correction de la température des constantes de formation des espèces uranyle aqueuses.

Pour l'acquisition de diagrammes de spéciation de l'ion uranyle, nous avons utilisé les valeurs de constantes de formation des différentes espèces hydrolysées d'uranyle recommandées par Grenthe *et al* [14,15]. Récemment, toutes les données thermodynamiques recensées par ces auteurs ont été révisées et confirmées par diverses études. Cependant, la totalité des données rapportées ont été déterminées à température ambiante. Sachant que la température affecte la spéciation du cation en solution, nous avons appliqué une correction aux données thermodynamiques.

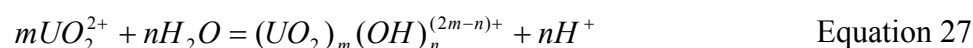
Différents modèles sont décrits dans la littérature pour la correction de la température des données thermodynamiques [13]. D'une manière générale, la façon la plus simple d'obtenir les constantes en fonction de la température est d'appliquer l'expression intégrée de van't Hoff [16] : elle suppose une enthalpie molaire standard de réaction ne variant pas sur l'intervalle de température  $T-T_0$ , ce qui peut admis entre 25°C et 90°C, et est donnée par l'Equation 25.

$$\log_{10} \beta^\circ(T) = \log_{10} \beta^\circ(T_0) + \frac{\Delta_r H_m^0(T_0)}{R \ln 10} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{Equation 25}$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $\beta^\circ(T)$  est la constante de stabilité à la température  $T$  et à force ionique nulle,  $\beta^\circ(T_0)$  est la constante de stabilité à la température de référence  $T_0$  (298,15 K) et à force ionique nulle, et  $\Delta_r H_m^0(T_0)$  l'enthalpie molaire standard de la réaction considérée à la température  $T_0$ . Cependant, une autre expression plus sophistiquée lui a été préférée : l'équation DQUANT proposé par Helgeson [13,17]. En admettant que la dépendance en température de la variation de la capacité calorifique est proportionnelle à la dépendance en température de la contribution électrostatique, Helgeson [13] obtient la relation suivante :

$$\log_{10} K^0(T) = \frac{\Delta_r S_m^0(T_0)}{\ln(10)RT} \left\{ T_0 - \frac{\theta}{\omega} \left[ 1 - \exp \left( \exp(b + aT) - c + \frac{T - T_0}{\theta} \right) \right] \right\} - \frac{\Delta_r H_m^0(T_0)}{\ln(10)RT} \quad \text{Equation 26}$$

où  $R$  est la constante de gaz parfaits,  $\theta=219\text{ K}$ ,  $a=0.01875\text{ K}^{-1}$ ,  $b=-12.741$ ,  $c=\exp(b+aT_0)=7.84\times 10^{-4}$ ,  $\omega=(1+ac\theta)=1.00322$ ,  $T_0$  est la température de référence (298,15 K),  $\Delta_r S_m^0(T_0)$  et  $\Delta_r H_m^0(T_0)$  sont respectivement l'entropie et l'enthalpie molaire de la réaction de dissociation à  $T_0$ . Cette relation a été utilisée par Kirishima *et al* [1,2] lors de l'étude de la spéciation des ions europium (III) et uranyle en solution en fonction de la température. Dans ce travail, nous utilisons également cette dernière relation pour la correction de la température des constantes de formation des espèces de U(VI) en solution aqueuse. Ainsi, les constantes d'équilibre pour les réactions d'hydrolyse suivantes :



à force ionique nulle et des températures allant de 50 à 90°C ont été calculées en utilisant les données thermodynamiques :  $\Delta_r S_m^0(T_0)$  et  $\Delta_r H_m^0(T_0)$  de formation des espèces hydrolysées de l'uranyle à 25°C, rapportées dans la littérature [14,15], ce qui est en général le cas pour les équilibres impliquant les espèces majoritaires. Les constantes de formation des espèces hydrolysées de U(VI), pour les différentes températures étudiées, sont données dans le Tableau 7. Les valeurs des constantes de formation à 25°C sont celles recommandées par Grenthe *et al* [14], sauf celle des espèces  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$  [15] et  $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$  [18].

Tableau 7. Constantes de formation des espèces hydrolysées de U(VI) calculées à différentes températures (50-75°C) et à force ionique nulle. Les constantes de formation à 25°C sont données d'après Grenthe *et al* [14,15,18].

Réactions d'équilibre	Log $\beta^0$ T (25°C)	Log $\beta^0$ T (50°C)	Log $\beta^0$ T (75°C)	Log $\beta^0$ T (90°C)
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-5,20	-4,60	-4,07	-3,77
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	-12,9	-9,41	-8,63	-8,21
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-19,20	-17,76	-16,53	-15,88
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-33,00	---	---	---
$2\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})^{3+} + \text{H}^+$	-2,70	---	---	---
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-5,63	-5,11	-4,66	-4,41
$3\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+} + 4\text{H}^+$	-11,90	---	---	---
$3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5\text{H}^+$	-15,55	-14,24	-13,08	-12,46
$3\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^- + 7\text{H}^+$	-31,00	-28,47	-26,28	-25,11
$4\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7\text{H}^+$	-21,90	---	---	---



#### II.1.4.2. Calcul de la distribution des espèces uranyle aqueuses en fonction de la température.

Le calcul de répartition des espèces d'uranium à différentes températures a été effectué à l'aide du code de calcul JCHESS [19]. L'équation de Debye-Hückel étendue a été considérée pour les corrections des forces ioniques (0,1 M dans ce travail). Ce logiciel possède dans sa base de données, les constantes thermodynamiques aux températures de 25°C, 60°C, 100°C..., calculées à l'aide de lois polynômiales. Le calcul des diagrammes de répartition des espèces de U(VI) en fonction de la température, a été effectué en utilisant les valeurs des constantes de formation de la base de données, mais aussi celles recalculées aux températures étudiées (cf. Tableau 7).

Concernant les précipités d'uranyle (de type oxyde d'uranyle hydraté), une étude préalable portant sur la dissolution des ions uranyle en milieu  $\text{NaClO}_4$  et pour une concentration initiale en ions uranyle égale à  $3,4 \cdot 10^{-4}$  M (conditions proches à celles utilisés dans ce travail : milieu  $\text{NaClO}_4$  et  $[\text{U(VI)}]_{\text{initiale}} = 6 \cdot 10^{-5}$  M), a montré que la précipitation de l'uranyle débute au-delà de pH 6,0 [20]. Ce pH correspond au palier à la fin du saut de sorption acquis à 25°C : nous ne tiendrons donc pas compte des précipités d'uranyle pour le calcul des diagrammes de spéciation. D'autre part, puisque toutes nos expériences de sorption ont été effectuées sous atmosphère d'argon, nous n'avons pas considéré la formation de complexes carbonatés dans le calcul. Ainsi, les diagrammes de répartition des espèces hydroxylées d'uranyle en milieu  $\text{NaClO}_4$  0,1 M, pour une concentration initiale de U(VI) égale à  $6 \cdot 10^{-5}$  M ont été calculées aux températures de 25°C, 50°C, 75°C et 90°C (cf. Figure 14). Pour une meilleure lisibilité, les espèces dont les proportions ne dépassaient pas 5 % n'ont pas été représentées sur les diagrammes.

En général, pour toutes les températures étudiées, l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  aquo prédomine à  $\text{pH} \leq 4,0$ . A  $\text{pH} > 5$ , l'espèce polynucléaire  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  prédomine aux températures de 25°C et 50°C, tandis que l'espèce mononucléaire  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  est dominante aux températures de 75°C (jusqu'à environ pH 5,5) et 90°C (cf. Figure 13).

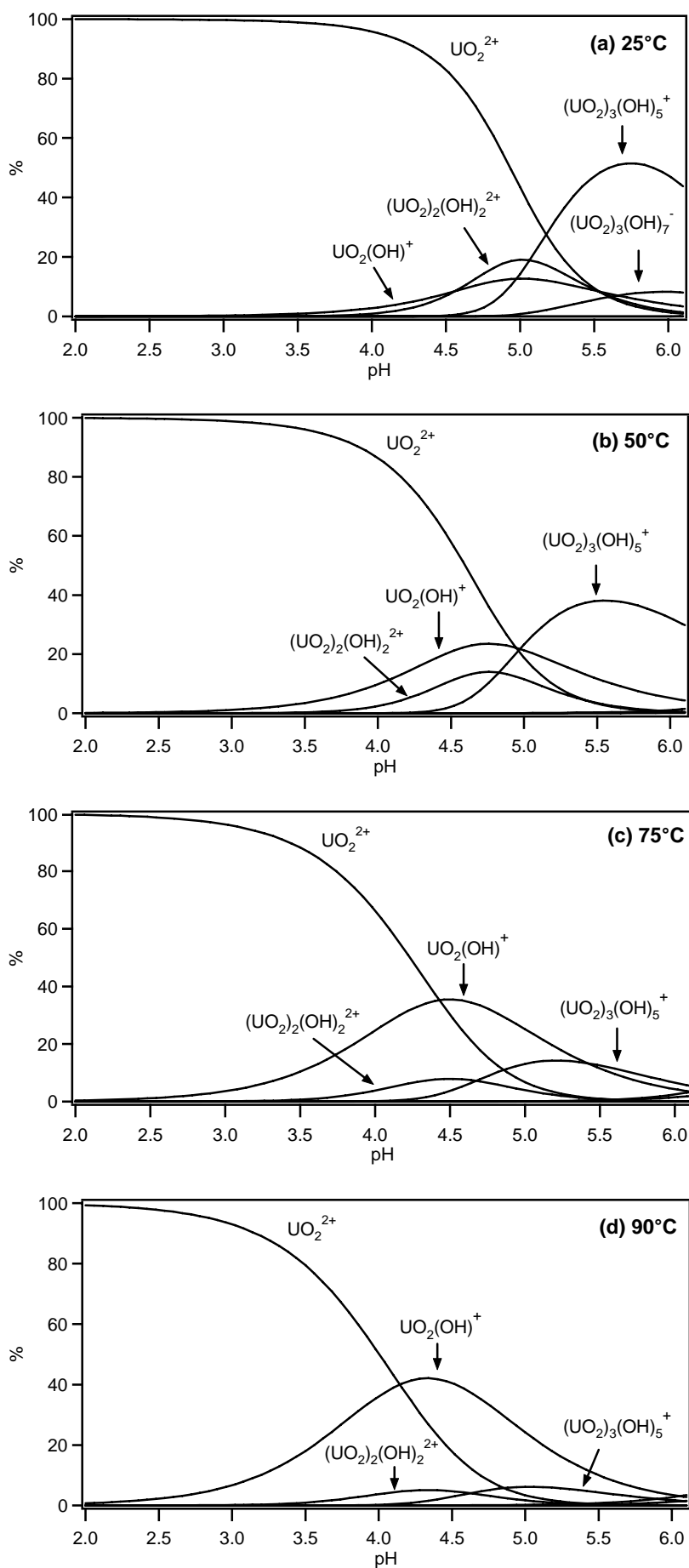


Figure 13. Diagrammes de répartition des espèces de U(VI) en milieu  $\text{NaClO}_4$  0,1 M aux températures : (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 75°C et (d) 90°C. Concentration initiale de U(VI) en solution égale à  $6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

## **II.2. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA SORPTION DES IONS URANYLE SUR $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$**

La caractérisation des complexes d'uranium sur la surface de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  a été effectuée avec deux techniques spectroscopiques : la spectroscopie laser à résolution temporelle (SLRT) et la spectroscopie d'absorption de rayons X (EXAFS). Chacune de ces techniques apporte des informations spécifiques importantes pour la compréhension des mécanismes de sorption [21- 25]. L'ion uranyle étant un ion fluorescent, l'utilisation de la SLRT va permettre, à travers des variations des caractéristiques de l'espèce fluorescente (allure des spectres et temps de vie), de déterminer la nature et le nombre de complexes d'uranium en surface. De plus, cette technique permet une approche *in situ* de l'interface solide/solution comme l'analyse des suspensions aux différentes températures étudiées. Cette étude permettra ainsi de vérifier l'influence de la température sur la nature des complexes de surface. D'autre part, la spectroscopie EXAFS donne des informations sur l'environnement atomique local de l'ion uranyle, permettant de déterminer le caractère de sphère interne ou externe des complexes de surface, ainsi que leur caractère mono ou polydentate. L'information apportée par ces deux techniques permettra ainsi de caractériser le ou les complexes d'uranyle à la surface du solide.

### **II.2.1. SPECTROSCOPIE LASER A RESOLUTION TEMPORELLE (SLRT)**

#### **II.2.1.1. Analyses SLRT**

Les mesures de déclins de fluorescence et l'acquisition des spectres à résolution temporelle ont été effectuées pour des températures allant de 25°C à 90°C utilisant un laser Nd : YAG (impulsion de 7 ns) comme source d'excitation. La longueur d'onde d'excitation utilisée (430 nm) a été sélectionnée au moyen d'un OPO Panther Continuum. Cette longueur d'onde a été choisie afin d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit. L'enregistrement du signal est réalisé par un spectrophotomètre (Spectra-Pro-300, Acton Research Corporation), équipé d'un réseau gravé de 150 traits/mm. Ce monochromateur est couplé à une caméra CCD (Princeton Instruments) dont l'ouverture temporelle peut varier. Le dispositif employé pour les mesures en température est constitué d'un four disposé sur le trajet optique du faisceau laser, contenant l'échantillon. La température du four est maintenue constante au

moyen d'une alimentation de type PID (Proportionnel, Intégré, Dérivé). La variation de la température dans le four est environ  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ .

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés avec le logiciel Winspec, dans la région d'émission de fluorescence de U(VI), de 450 à 600 nm. Préalablement à l'acquisition des spectres et des mesures de temps de vie, la calibration en longueur d'onde est effectuée en utilisant une lampe de mercure. Dans ces conditions, la résolution en longueur d'onde d'émission est d'environ 1 nm. Les courbes de déclin de fluorescence ont été exploitées au moyen d'une fonction multi-exponentielle à l'aide du logiciel IGOR Pro. La précision estimée sur les temps de vie ainsi calculés est de l'ordre de 10%.

Les expériences SLRT ont été effectuées sur des échantillons répartis sur le saut de sorption des isothermes aux températures de  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $75^{\circ}\text{C}$  et  $90^{\circ}\text{C}$ . Pour chacun des échantillons analysés, le spectre de fluorescence et le temps de vie de l'ion uranyle sorbé sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  ont été acquis. Les caractéristiques des échantillons analysés dans cette étude sont résumées dans le Tableau 8. Les incertitudes sur les mesures de pH et de température estimées sont de  $\pm 0,2$  unités et de  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ , respectivement.

Tableau 8. Caractéristiques des échantillons analysés par SLRT : U(VI) sorbé sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  en milieu  $\text{NaClO}_4$  0,1 M (rapport solide/solution de 15 g/L, concentration initiale de U(VI) en solution de  $6.10^{-5}$  M).

Température ( $\pm 3^{\circ}\text{C}$ )	pH <sub>équilibre</sub> ( $\pm 0,2$ )	% sorption
25	3,1	18
	4,2	35
	5,0	62
	6,0	90
50	3,1	20
	4,1	38
	4,8	71
75	3,0	12
	4,0	49
	4,9	84
90	3,0	13
	4,0	58
	4,8	89

Les échantillons analysés étaient de natures différentes : *in situ* (des suspensions correspondant aux conditions de sorption) et des poudres sèches, obtenues après filtration. Les échantillons, *in situ* ou secs, sont introduits dans des tubes en quartz de qualité optique, puis, les tubes sont scellés pour leur conservation et de façon à éviter l'évaporation de la solution dans le cas des échantillons *in situ*. Les échantillons issus des expériences de sorption en température sont préservés ainsi grâce à l'utilisation des étuves réglées à la température d'étude.

Dans un premier temps, les mesures SLRT ont été réalisées sur des échantillons *in situ*. Cependant, lors des analyses en température, une diminution importante de l'intensité de fluorescence de U(VI) a été observée, ce qui avait par effet une diminution notable du temps de vie. Le même phénomène a été observé précédemment par Kirishima *et al* [1] sur la fluorescence d'uranium en solution pour des températures allant de 25°C à 100°C. Par ailleurs, Wang *et al* [26] ont observé une forte augmentation du temps de vie des espèces d'uranyle à basse température : le temps de vie de l'uranyle aquo passant de 1,8  $\mu$ s à température ambiante à 270  $\mu$ s à 6 K. L'ensemble de ces informations montre bien l'importance de la température sur la valeur du temps de vie.

De ce fait, nous avons choisi de faire les analyses SLRT en température sur des échantillons secs. Mais avant d'effectuer ces mesures, nous avons observé l'influence du séchage sur la fluorescence de U(VI) sorbé en surface, en comparant les valeurs de déclin de fluorescence mesurées sur des échantillons *in situ* et des poudres sèches. Pour cela, nous avons réalisé des mesures de déclin de fluorescence avec des temps d'acquisition extrêmement courts (~5 minutes) et avant l'extinction de la fluorescence de l'ion U(VI) dans les échantillons *in situ*, ce qui, néanmoins, se répercutait directement sur le manque de statistique des mesures. La comparaison de résultats SLRT des échantillons secs et *in situ* a montré que la nature des complexes ne se modifie pas avec la température : il n'existait pas de variation significative dans l'allure des spectres, alors que les temps de vie des échantillons *in situ* étaient un peu moins longs par rapport à ceux des poudres sèches. L'ensemble de ces résultats sera présenté à la fin de cette session. Les résultats présentés dans la suite correspondent aux mesures de déclin de fluorescence sur des échantillons secs en utilisant des temps d'acquisitions plus longs afin d'avoir une meilleure statistique dans les mesures. Ceci permettra la comparaison des résultats pour toutes les températures étudiées.

La démarche utilisée dans l'analyse des résultats SLRT comprendra donc l'étude des caractéristiques spectrales et la détermination des temps de vie de la ou des espèces de U(VI) sorbée(s) sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . Le spectre d'émission de l'ion uranyle présente une structure vibrationnelle bien définie. Celui-ci s'étend sur la gamme de longueur d'onde comprise entre 470 nm et 585 nm et admet six bandes de fluorescence, dont la résolution de certaines dépend du milieu contenant l'ion fluorescent (solution aqueuse, substrat solide). Par ailleurs, le temps de vie mesuré va être sensible à l'environnement local de coordination de l'ion fluorescent. Par exemple, les temps de vie des espèces hydroxylées d'uranyle en solution sont généralement plus longs que celui de l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  libre [23]. De même, quand l'ion fluorescent est sorbé sur une surface solide, le temps de vie mesuré dépendra du type de matrice (oxyde, phosphate). A partir de cette information et de celle obtenue de l'étude macroscopique effectuée dans la première partie de ce chapitre, nous allons déterminer la nature et le nombre de complexes de U(VI) présents en surface du solide.

#### II.2.1.2. Résultats et discussion

La Figure 14a-d compare les spectres d'émission de fluorescence d'uranium sorbé sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  en fonction du pH et pour des températures allant de 25°C à 90°C. Ces spectres présentent quatre bandes de fluorescence dont la position de maxima d'émission se situe à 498, 518, 540 et ~568 nm. En regardant l'ensemble de ces spectres, nous pouvons voir que le spectre (allure et position des pics) n'évolue pas avec le pH, suggérant que la nature des complexes de surface est toujours la même. De plus, la similitude des spectres obtenus aux différentes températures, nous fait suspecter aussi la présence des mêmes types de complexes pour toutes les températures étudiées. Pour être certains, nous avons comparé les spectres de fluorescence acquis pour des températures allant de 25°C à 90°C à pH constant, ces spectres sont représentés sur la Figure 15a-c.

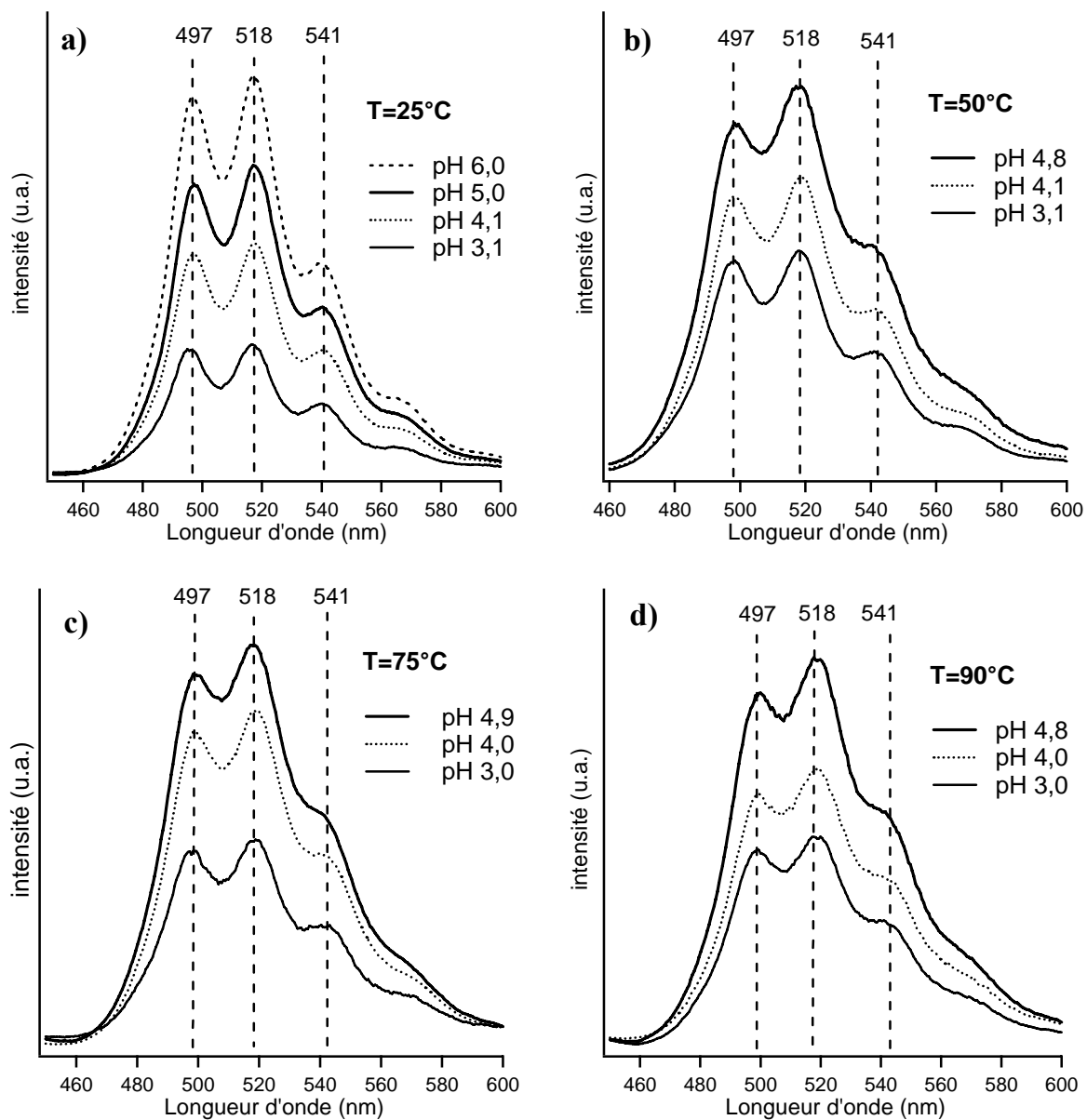


Figure 14. Spectres de fluorescence de l'ion uranyle sorbé sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  en fonction du pH pour des températures de : a)  $25^\circ\text{C}$ , b)  $50^\circ\text{C}$ , c)  $75^\circ\text{C}$  et d)  $90^\circ\text{C}$ . (conditions expérimentales de préparation des échantillons :  $\text{NaClO}_4$  0,1 M, rapport solide/solution 15 g/L,  $[\text{U(VI)}]_{\text{initiale}} = 6.10^{-5}$  M).

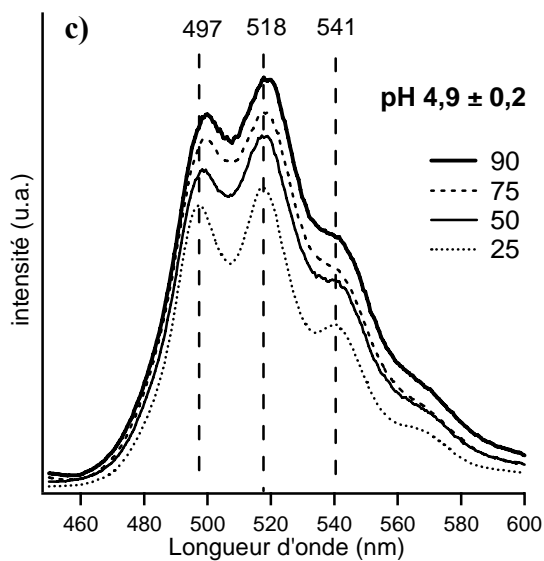
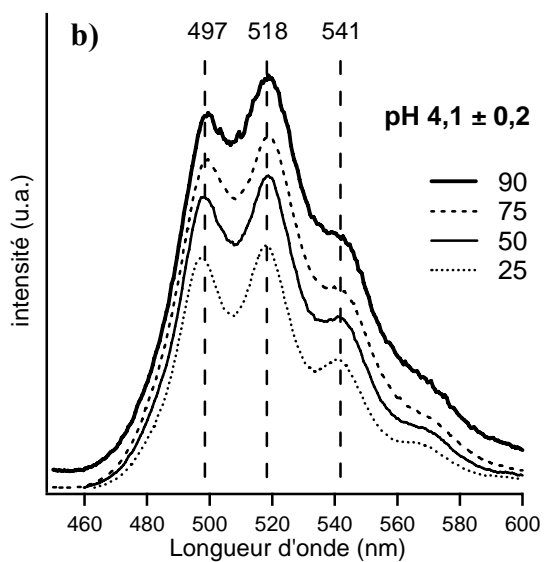
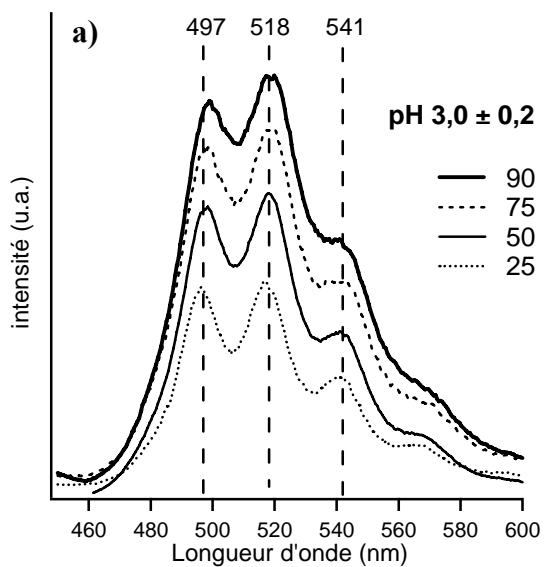


Figure 15. Spectres d'émission de fluorescence de l'ion uranyle sorbé sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  en fonction de la température, pour des pH de : a)  $3,0 \pm 0,2$ , b)  $4,1 \pm 0,2$  et c)  $4,9 \pm 0,2$ . (Conditions expérimentales de préparation des échantillons :  $\text{NaClO}_4$  0,1 M, rapport solide/solution 15 g/L,  $[\text{U(VI)}]_{\text{initiale}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ).



Sur les spectres de la Figure 15a-c, nous pouvons voir que le spectre (allure et position de pics) n'évolue pas avec la température à pH constant, donc il est fort probable que l'espèce d'uranium sorbée soit la même pour toute la gamme de pH (3-5) et des températures (25-90°C) étudiées. Ce résultat est un peu surprenant compte tenu des variations observées dans la spéciation du cation en solution avec le pH et la température (cf. Figure 13). Cependant, il est possible de considérer que deux espèces d'uranium différentes présentent le même type de spectre [12]. C'est pourquoi, avant d'émettre des hypothèses par rapport à la nature des espèces d'uranium en surface, nous avons effectué la mesure de déclin de fluorescence, ce qui a permis également de déterminer le nombre de complexes d'uranium présents en surface. Pour tous les échantillons analysés, deux temps de vie ont été nécessaires à l'ajustement des courbes de déclin de fluorescence d'uranium sorbé sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  : **20±3 μs** et **80±10 μs**. Ces valeurs de temps de vie sont les mêmes quels que soient le pH (3-5) et la température (25°C-90°C), ce qui confirme que la nature de ces complexes n'est pas affectée par la spéciation du cation ni la température. Ces deux temps de vie peuvent être attribués alors à la sorption du cation sur deux différents sites de surface dans le solide. Pour déterminer la nature des complexes de surface, nous allons comparer ces temps de vie avec ceux de références proches de notre système publiés dans la littérature, mais au préalable, nous allons compléter la caractérisation de complexes d'uranium en surface avec l'acquisition des spectres à résolution temporelle.

Bien que les deux valeurs de temps de vie estimées montrent l'existence de deux complexes différents de U(VI) en surface, la résolution temporelle peut servir aussi à la discrimination des complexes de surface. En effet, l'enregistrement des spectres de fluorescence avec différents retards, permettra de différencier entre deux types de complexes de surface à travers sa signature spectrale. Ainsi, nous avons enregistré des spectres à différents retards après l'excitation laser à une longueur d'onde de 430 nm. Un premier spectre a été obtenu à 3 μs, puis à 300 μs et à 500 μs de manière à minimiser le signal provenant du temps de vie plus court de 20 μs. A titre d'exemple, la Figure 16a-b compare les spectres enregistrés à différents retards pour des échantillons préparés à pH 3,1 et des températures de 25°C et 50°C. L'allure de ces spectres montre un décalage dans la position de maxima de longueur d'onde des pics pour le spectre obtenu à 3 μs par rapport à ceux obtenus à 300 μs et 500 μs. Le Tableau 9 résume les valeurs de la position de maxima de longueur d'onde pour les différents retards. L'écart dans la position des maxima de longueur d'onde de pics observé sur ces spectres est égal à environ 2 nm. Bien que cet écart semble être à la limite, d'après la résolution en longueur d'onde des pics estimée (±1 nm),

nous considérons que celui-ci est significatif. Le même écart avec des incertitudes d'environ  $\pm 1$  nm, a été observé pour l'ensemble d'échantillons analysés à toutes les températures. Ces dernières analyses confirment donc la présence de deux complexes de U(VI) en surface. Ceci est indiqué par la présence de deux spectres de fluorescence de l'ion uranyle.

Tableau 9. Position de maxima de longueur d'onde des pics des spectres de fluorescence d'uranium acquis à différents retards.

Retard ( $\mu$ s)	Position maxima de longueur d'onde ( $\pm 1$ nm)			
3	497	518	541	$\sim 568$
300 (ou 500)	499	520	543	$\sim 570$

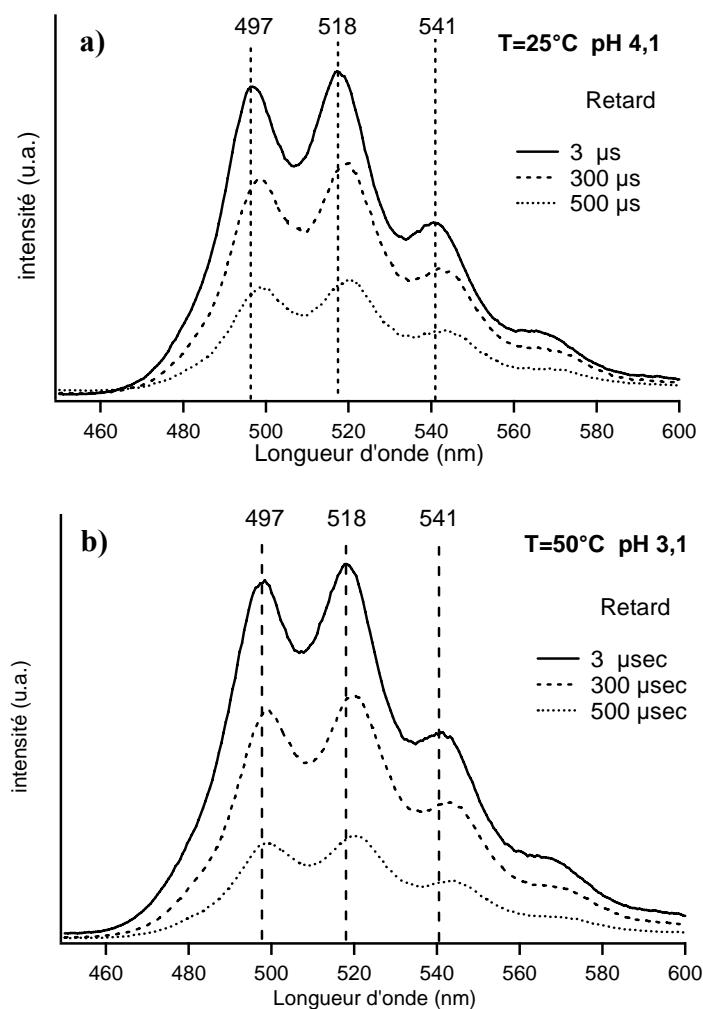


Figure 16. Spectres de fluorescence de l'ion uranyle sorbé sur  $Zr_2O(PO_4)_2$  en fonction du temps. Ces spectres ont été acquis à température ambiante et avec différents temps de retard (3  $\mu$ s, 300  $\mu$ s et 500  $\mu$ s) après excitation laser de longueur d'onde de 430 nm. a) pH 4,1  $T=25^\circ C$ , b) pH 3,1  $T=50^\circ C$ .

## Identification de la nature des complexes de surface

Les analyses SLRT suggèrent que la même espèce d'uranium est sorbée en surface du solide quel que soit le pH et la température, donc les deux temps de vie mesurés correspondent à l'uranium sorbé sur deux sites de surface différents. Pour  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , deux sites de surface de natures différentes, susceptibles d'interagir avec le cation, ont été identifiés :  $\equiv\text{PO}-$  et  $\equiv\text{ZrO}-$ . Par ailleurs, à température ambiante, l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  libre est la seule espèce présente en solution à  $\text{pH} < 3,5$  et coexiste avec des espèces hydroxylées jusqu'environ  $\text{pH} = 6,0$  et sa proportion relative diminue avec l'augmentation du pH (cf. Figure 13a). Pour des températures allant de  $50^\circ\text{C}$  à  $90^\circ\text{C}$ , l'ion uranyle prédomine, avec la coexistence des espèces hydroxylées, à des  $\text{pH} \leq 4,5$  (cf. Figure 13b-d). À  $\text{pH} > 4,5$  et jusqu'environ  $\text{pH} \leq 5,5$ , l'ion uranyle est présent dans un moindre pourcentage par rapport aux espèces hydroxylées. Cependant, d'après les résultats SLRT, la nature de complexes de surface n'évolue pas avec le pH ni la température. Donc, l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  libre est la seule entité sorbée sur des sites  $\equiv\text{PO}-$  et  $\equiv\text{ZrO}-$ .

Par ailleurs, diverses études spectroscopiques sur la caractérisation des complexes d'uranyle à la surface des oxydes et des phosphates ont été publiées [21-24]. Concernant  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , la seule étude rapportée est celle effectuée vis-à-vis des ions  $\text{Eu(III)}$  [22]. Donc, les seules références dont nous disposons sont celles des systèmes plus simples proches de notre système. Dans la littérature sont rapportées des données spectroscopiques pour l'uranyle sorbé sur des substrats  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{LaPO}_4$  (cf. Tableau 10).

Tableau 10. Valeurs de temps de vie de l' $\text{U(VI)}$  des systèmes utilisés comme références dans cette étude. (milieu :  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{pH} \approx 3,0$ ).

Type de site considéré	Système	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	Référence
$\equiv\text{Zr-O}-$	$\text{UO}_2^{2+}/\text{ZrO}_2$	$23 \pm 2$	7
		$20 \pm 2$	11
	$\text{UO}_2^{2+}/\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$	$20 \pm 3$	Cette étude
$\equiv\text{P-O}-$	$\text{UO}_2^{2+}/\text{LaPO}_4$	$80 \pm 15$	6
	$\text{UO}_2^{2+}/\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$	$80 \pm 10$	Cette étude

Dans le Tableau 10, nous pouvons voir que les deux valeurs de temps de vie correspondant à l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  aquo sorbé sur  $\text{ZrO}_2$  (sites de type  $\equiv\text{ZrO}-$ ) issues des références [7] et [11] sont semblables. Ces valeurs sont aussi comparables à la valeur de temps de vie la plus courte de **20  $\mu\text{s}$**  déterminée pour notre système. Concernant l'U(VI) localisé en environnement phosphate (sites de type  $\equiv\text{PO}-$ ), nous avons une seule référence, laquelle est comparable à la valeur de temps de vie long de **80  $\mu\text{s}$**  identifié pour notre système. Donc, d'après les valeurs rapportées dans la littérature, il est fort probable que les deux temps de vie trouvés dans nos échantillons résultent effectivement de la présence de complexes de surface de la même nature, c'est-à-dire, l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  libre sorbé sur des sites de type  $\equiv\text{Zr-O-}$  et  $\equiv\text{P-O-}$ .

Tableau 11. Temps de vie correspondant à l'uranyle sorbé sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  pour différents pH et températures. (Conditions expérimentales de préparation des échantillons :  $\text{NaClO}_4$  0,1 M, rapport solide/solution 15 g/L,  $[\text{U(VI)}]_{\text{initiale}} = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ ).

Température ( $\pm 3^\circ\text{C}$ )	pH ( $\pm 0,2$ )	Temps de vie ( $\mu\text{s}$ )	Attribution
25 - 90	3 - 5	$20 \pm 3$	$\text{UO}_2^{2+}/\equiv\text{ZrO}-$
		$80 \pm 10$	$\text{UO}_2^{2+}/\equiv\text{PO}-$

Ces résultats confirment définitivement que la spéciation du cation en solution n'influe pas sur la nature des complexes de surface. Un comportement similaire a été observé précédemment par Chishlom-Brause *et al* [12]. Ces auteurs ont étudié la sorption de U(VI) sur la montmorillonite, dans une gamme de pH comprise entre 3,5 et 5,7 et pour des bas taux de recouvrement. Les résultats spectroscopiques acquis par ces auteurs suggèrent que les mêmes espèces d'U(VI) en solution, pas nécessairement majoritaires, sont sorbées sur toute la gamme de pH étudiée, indiquant que la nature et distribution des complexes sorbés ne sont pas affectés par la spéciation du cation en solution.

La différence de la valeur de pH à l'interface solide/liquide par rapport à celle de la solution, est une des hypothèses qui pourrait expliquer pourquoi la spéciation du cation n'influe pas dans le processus de sorption. O'Reilly *et al* [27] ont déterminé la valeur de pH à l'interface silice/eau par la mesure de l'absorbance du colorant Bleu du Nil (sensible au pH) sur la surface de la silice, en utilisant la technique spectroscopique EW-CRDS (Evanescent Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy). Ces auteurs ont montré, à partir des

valeurs d'absorbance à pH 6, que le pH à l'interface silice/eau est de deux unités plus bas que la valeur de pH dans la solution. Enfin, l'équilibre de sorption lui-même pouvant déplacer les équilibres entre les différentes espèces de l'uranyle en solution, l'effet stérique, la réactivité des sites de surface, entre autres, peuvent également expliquer l'interaction préférentielle de l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  avec la surface du solide.

#### *Comparaison des analyses SLRT effectuées sur des échantillons in situ et secs.*

Sur la Figure 17, sont comparés les spectres SLRT d'un échantillon *in situ* et de la poudre sèche à pH=3 pour des températures de a) 25°C et b) 90°C. Les spectres ont été acquis avec un retard de 3  $\mu\text{s}$  après l'excitation laser à une longueur d'onde de 430 nm. L'allure et la position de maxima de longueur d'onde des spectres obtenus sur les échantillons *in situ* et poudre sèche sont semblables. Les spectres (cf. Figure 18) sont également comparables pour des échantillons *in situ* préparés à 25°C et 90°C indiquant que la nature des complexes de surface ne change pas avec la température.

Pour les mesures de déclins de fluorescence, nous avons effectué des acquisitions courtes de 5 minutes. A température ambiante les temps de vie étaient de  $20 \pm 2 \mu\text{s}$  et  $80 \pm 10 \mu\text{s}$  pour la poudre sèche et  $16 \pm 2 \mu\text{s}$  et  $65 \pm 10 \mu\text{s}$  pour l'échantillon *in situ*. A 90°C, les temps de vie mesurés étaient  $20 \pm 2 \mu\text{s}$  et  $80 \pm 10 \mu\text{s}$  pour la poudre sèche et  $10 \pm 2 \mu\text{s}$  et  $45 \pm 10 \mu\text{s}$  pour l'échantillon *in situ*. Les valeurs de temps de vie acquise sur des échantillons secs pour des températures de 25°C et 90°C, sont constantes. Cependant, une différence importante entre les valeurs de temps de vie des échantillons *in situ* avec l'augmentation de la température, est observée. Afin de déterminer si cette diminution du temps de vie pour des échantillons *in situ* était produite par un changement de la nature des complexes de surface, l'échantillon préparé à 90°C a été refroidi et mesuré à température ambiante : les temps de vie mesurés étaient semblables à ceux de l'échantillon préparé à 25°C. Les mêmes tendances ont été observées pour l'ensemble des échantillons analysés. Nous avons signalé avant que le temps de vie était influencé par la température [1,2]. Ces analyses montrent que la différence dans les valeurs de temps de vie observée entre les échantillons *in situ* et les poudres sèches, de même que lorsque la température augmente, a une origine physique, la nature des complexes de surface restant toujours la même.

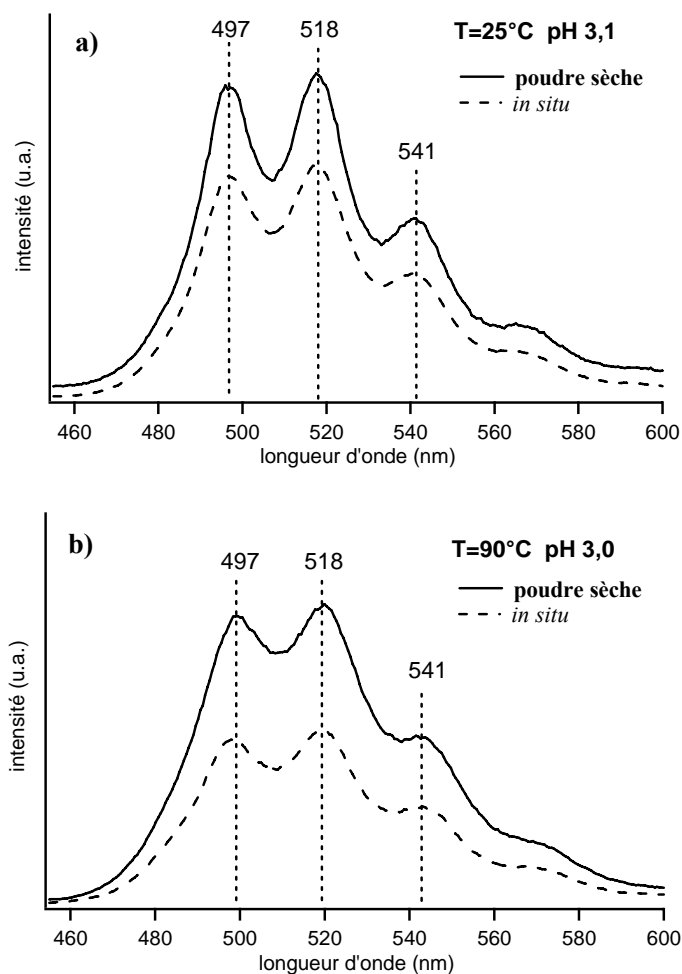


Figure 17. Comparaison des spectres de fluorescence de l'ion uranyle sorbé sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  d'un échantillon *in situ* et de la poudre sèche. Ces spectres ont été acquis avec un retard de  $3 \mu\text{s}$  après excitation laser de longueur d'onde de  $430 \text{ nm}$  et pour des températures de a)  $25^\circ\text{C}$ , b)  $90^\circ\text{C}$ .

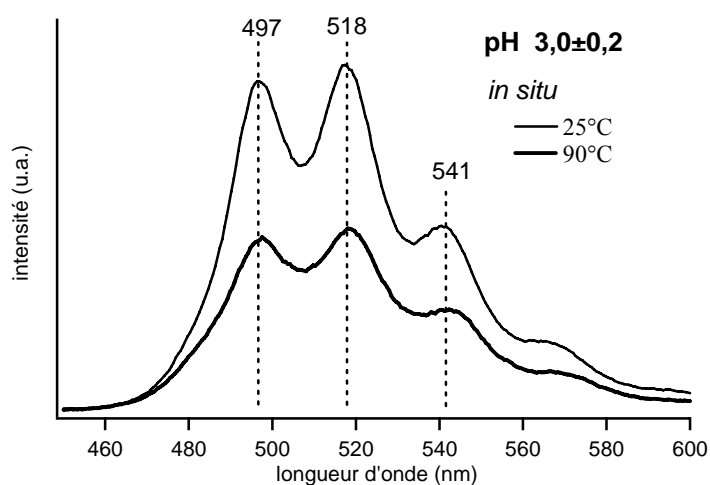


Figure 18. Comparaison des spectres de fluorescence de l'ion uranyle sorbé sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  des échantillons *in situ* en fonction de la température. Ces spectres ont été acquis avec un retard de  $3 \mu\text{s}$  après excitation laser de longueur d'onde de  $430 \text{ nm}$ , aux températures de  $25^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$ .

En somme, l'analyse SLRT a permis de caractériser les complexes d'U(VI) sorbés sur la surface de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . Cette étude a permis de confirmer la participation des sites de surface :  $\equiv\text{ZrO-}$  et  $\equiv\text{PO-}$  dans le processus de sorption. Ceci a été mis en évidence par la présence de deux complexes différents d'uranium en surface. La nature de ces complexes est toujours la même pour toute la gamme de pH (3 à 6) et des températures (25°C à 90°C) étudiées, indiquant que la spéciation du cation en solution, et la température n'ont aucune influence sur la sorption du cation en surface du solide. La comparaison des données spectroscopiques SLRT du système étudié avec celles rapportées dans la littérature pour des systèmes analogues, a permis ainsi d'identifier les complexes de sorption suivants :  $\text{UO}_2^{2+}/\equiv\text{ZrO-}$  et  $\text{UO}_2^{2+}/\equiv\text{PO-}$ .

### *Spectroscopie de photoélectrons X*

Afin de confirmer les résultats SLRT, nous avons envisagé également l'utilisation de la technique de spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Ces analyses ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement de Nancy, avec un appareil de marque KRATOS (type : AXIS Ultra DLD) avec un analyseur hémisphérique à 180°, utilisant la raie  $K\alpha$  de l'aluminium et équipé d'un monochromateur permettant l'utilisation de la raie  $K\alpha_1$  à 1486,6 eV. L'effet de charge a été corrigé en utilisant d'abord un neutraliseur de charge (nécessaire pour corriger l'effet de charge lorsqu'on analyse des surfaces isolantes à l'aide d'une source de photons monochromatée) puis à l'aide du pic C1s du carbone de contamination, situé à 284,6 eV pour la correction plus fine de cet effet de charge.

Généralement, dans l'analyse XPS de complexes d'uranium à la surface de minéraux, la recomposition des pics photoélectriques associés aux électrons 4f de l'uranium a été interprétée en fonction de l'environnement de coordination des ions uranyle [22]. Ainsi, il a été suggéré que différents environnements chimiques autour des ions uranyle peuvent provoquer des déplacements chimiques des doublets U 4f. Sur ce même principe, nous avons effectué des analyses XPS afin de déterminer les complexes d'uranium sorbés sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  et de confronter les résultats avec ceux acquis précédemment par SLRT. Cependant, lors de l'analyse XPS des échantillons, l'évolution du pic photoélectrique U4f après être soumis longtemps au faisceau de rayons X incidents a été observée. Une des

hypothèses qui pourrait expliquer ce phénomène est la photoréduction de U(VI) en U(IV) provoquée par la source d'excitation. Bien que l'analyse XPS soit généralement considérée comme une technique non-destructive, le dommage provoqué par les rayons X incident a été déjà observé précédemment.

Afin de vérifier une possible réduction de U(VI) à U(IV), des analyses XPS ont été effectuées pour suivre l'évolution au cours du temps des composantes chimiques de l'uranium sorbé sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  (cf. Figure 19). L'analyse du signal U4f en fonction du temps d'irradiation a donné les informations suivantes :

- (i) La recomposition du pic photoélectrique des électrons U4f du spectre obtenu au début de l'analyse, est effectuée avec une seule composante centrée à 382,1 eV. Lorsque le temps d'exposition au faisceau augmente, l'apparition d'une deuxième composante centrée à 380,2 eV est observée, dont la proportion relative augmente avec le temps d'irradiation.
- (ii) L'évolution du signal U4f est surtout notable au début de l'analyse (entre 0 et 45 mn). En augmentant encore le temps d'irradiation, le signal U4f évolue moins nettement.
- (iii) Il semble que la dégradation soit plus notable lorsque les échantillons présentent un faible taux de sorption (pH acides).

D'après ces résultats, il est fort probable qu'une photoréduction d'U(VI) en U(IV) ait lieu lors de l'analyse XPS des échantillons. Cependant, la compréhension du phénomène à l'origine de cette réduction requiert une étude plus approfondie.

Enfin, une autre des hypothèses proposées pour expliquer l'évolution du signal U4f était la déshydratation de l'échantillon provoquant la transformation d'une des espèces de surface. Cependant, l'évolution du signal O1s, notamment la composante correspondant à l'eau d'hydratation, qui a été suivie en parallèle, n'a pas été observée. Quant à la composante correspondant à la contribution des atomes d'oxygène de l'ion uranyle, elle n'a pas pu être suivie en raison de la faible concentration d'uranium sorbé.



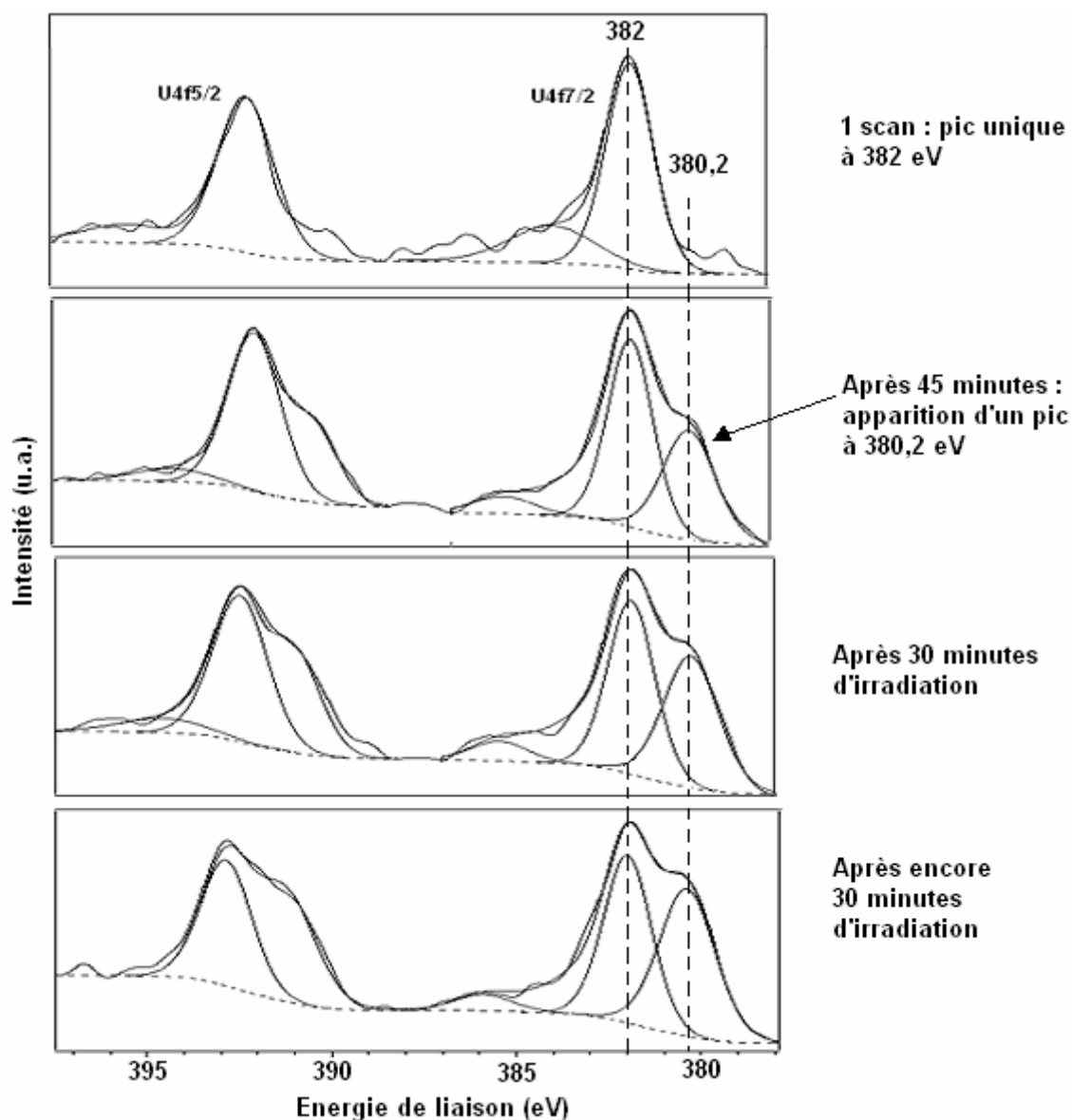


Figure 19. Spectre XPS de l'uranyle sorbé sur  $Zr_2O(PO_4)_2$ . Evolution du pic photoélectrique  $U4f_{7/2}$  en fonction du temps d'exposition au faisceau. (Conditions expérimentales de préparation de l'échantillon :  $NaClO_4$  0,1 M,  $pH=6,0$ , rapport solide/solution 15 g/L,  $[U(VI)]_{initiale} = 6 \times 10^{-5}$  M).

Au vu des résultats des analyses menées afin d'expliquer l'évolution du signal  $U4f$ , il n'a pas été possible d'utiliser la technique XPS pour déterminer la nature des complexes d'uranium sorbés à la surface du solide.

## II.2.2. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DE RAYONS X (EXAFS)

La spectroscopie d'absorption de rayons X a été utilisée dans ce travail afin de déterminer l'environnement de coordination d'uranium sorbé sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . En effet, cette technique permet d'identifier le nombre, la nature et la distance interatomique à laquelle se trouvent les atomes voisins de l'uranium. Toutefois, l'application de cette technique n'est pas simple. Le dépouillement des spectres EXAFS requiert des données structurales précises de composés pouvant servir de références. Ainsi, l'application de cette technique est bien adaptée pour analyser des échantillons parfaitement caractérisés et avec un seul type d'entité en surface. Cependant, le système étudié dispose systématiquement de deux formes d'uranyle sorbé et les résultats structuraux obtenus par EXAFS résultent d'une moyenne de ces deux contributions.

### II.2.2.1. Analyse EXAFS

L'étude spectroscopique de la sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  effectuée par la technique SLRT a montré que la nature des complexes d'uranium en surface n'est pas affectée par la température, ni par le pH et n'est pas donc sensible à la spéciation du cation en solution. Par ailleurs, Lomenech *et al* [7] ont effectué des analyses EXAFS sur des échantillons d'uranyle sorbé sur la zircone, et ils ont observé que les spectres obtenus sur des échantillons secs et *in situ* étaient parfaitement comparables, indiquant que la structure des complexes de surface à l'échelle atomique est toujours la même quel que soit l'état de l'échantillon.

L'analyse EXAFS a été effectuée sur un échantillon d'uranium sorbé sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  en milieu  $\text{NaClO}_4$  0,1 M à température ambiante. Afin d'obtenir un signal exploitable, l'échantillon utilisé pour cette étude a été préparé avec une concentration en uranium plus élevée ( $[\text{U(VI)}]_{\text{initiale}}=10^{-3}$  M) que celle utilisée dans les expériences de sorption réalisées (cf. section II.1). De même, il était important de travailler au pH (~3) le plus bas possible pour s'affranchir de la formation des espèces hydroxylées.

L'analyse EXAFS a été réalisée dans la « station » expérimentale 11-2 au SSRL (Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, USA) fonctionnant à 3 GeV avec un courant optimal de 100 mA. Les expériences ont été effectuées au seuil  $L_{\text{III}}$  de l'uranium (17167 eV) correspondant à l'éjection d'électrons provenant des couches  $2p_{3/2}$ . Le faisceau

monochromatique incident était obtenu à l'aide d'un dispositif à double réflexion de Bragg, par des cristaux de silicium (220) situés entre deux miroirs recouverts de platine : la résolution en énergie ainsi obtenue est alors  $\sim 5$  eV. Les expériences ont été menées à température ambiante, en détection par fluorescence grâce à un détecteur germanium 30 éléments. Comme la quantité d'uranium en surface du solide était très faible, l'enregistrement de 15 spectres individuels a été nécessaire pour avoir un spectre de bonne qualité.

Le dépouillement des spectres EXAFS a été réalisé en utilisant la série de programmes développée au LURE par A. Michalowicz [28]. L'analyse des pics de la transformée de Fourier brute des oscillations EXAFS, a été réalisée en mode  $k^3$  et avec une fenêtre de Kaiser. Les phases et amplitudes correspondant aux atomes voisins de l'uranium ont été extraites du spectre EXAFS calculé en utilisant le code de calcul FEFF7.02 [29], du composé de référence  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Les précisions des informations concernant le nombre d'atomes voisins (**N**) et leur distance (**R**) par rapport à l'atome sondé sont considérées comme étant respectivement d'environ 20% et 0,02 Å.

#### **II.2.2.2. Résultats et discussion**

A partir de l'analyse EXAFS de l'échantillon d'U(VI) sorbé sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , on peut extraire plusieurs informations.

La région du spectre d'absorption des rayons X correspondant à la région XANES présente l'allure classique de l'U(VI) : une raie blanche centrée à 17176 eV avec un épaulement à 17196 eV [28]. La Figure 20 représente le module de la transformée de Fourier brute des oscillations EXAFS. Il est important de remarquer que les distances rapportées en abscisse ne correspondent pas aux véritables valeurs, celles-ci seront obtenues par simulation des différents pics. Néanmoins, cette première approche de transformée de Fourier nous donne quelques informations sur la distribution atomique autour de l'atome d'uranium sondé.

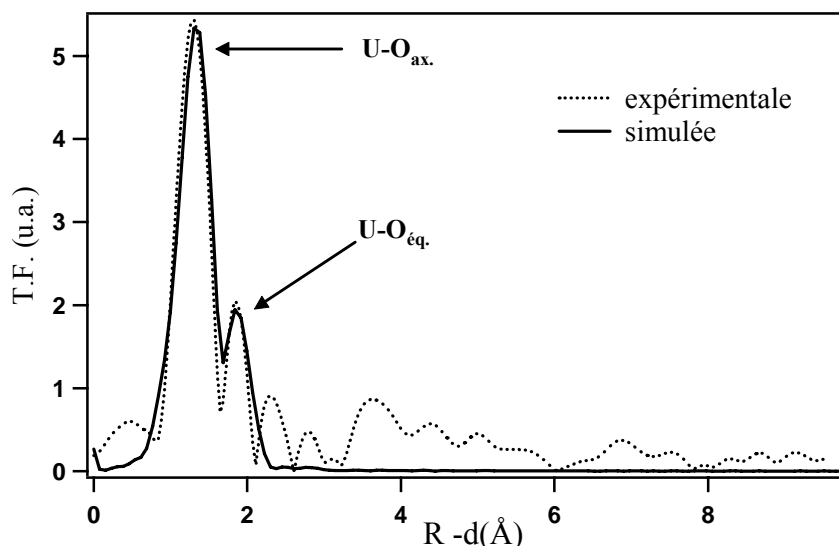


Figure 20. Modules de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS de l'échantillon d'uranyle sorbé sur  $Zr_2O(PO_4)_2$  à pH 3 en milieu  $NaClO_4$  0,1M et concentration initiale en uranium égale à  $10^{-3}M$ .

Sur le spectre de la Figure 20, il est observé la présence d'un premier pic autour de 1,3 Å correspondant à la contribution des atomes d'oxygène axiaux de l'uranyle. Ensuite, il est observé un pic correspondant à la contribution des atomes d'oxygène équatoriaux de l'uranyle, suivi d'un troisième pic correspondant probablement aux atomes de phosphore et de zirconium appartenant à la matrice.

Les résultats de la simulation effectuée sur les deux premiers pics de la transformée de Fourier : le nombre de voisins (**N**), leur distance interatomique (**R**) et le facteur de Debye-Waller ( **$\sigma$** ) ou facteur d'agitation thermique, sont rapportés dans le Tableau 12. La simulation du troisième pic correspondant à la contribution des atomes de phosphore et de zirconium, n'a pas été effectuée.

Tableau 12. Résultats de la simulation des oscillations EXAFS de l'uranyle sorbé sur  $Zr_2O(PO_4)_2$  à pH=3 en milieu  $NaClO_4$  0,1M et concentration initiale en uranium égale à  $10^{-3}M$ .

Contribution	N	R(Å)	$\sigma$ (Å)
U-O <sub>ax.</sub>	2,0	1,76	0,04
U-O <sub>éq.</sub>	2,1	2,33	0,06
	3,0	2,47	0,06

La distance  $\text{U-O}_{\text{ax}}$  observée ainsi que le nombre d'atomes d'oxygène axiaux et équatoriaux autour de l'atome d'uranium sont en bon accord avec les données rapportées dans la littérature pour des divers complexes d' $\text{U(VI)}$  [6,7,24].

D'après l'étude spectroscopique précédente, il existe deux complexes différents d'uranium en surface :  $\text{UO}_2^{2+}/\equiv\text{ZrO-}$  et  $\text{UO}_2^{2+}/\equiv\text{PO-}$ . Donc, l'uranyle sorbé admet comme voisins des atomes d'oxygène du groupement « oxo » (sites  $\equiv\text{ZrO-}$ ) et des atomes d'oxygène du groupement phosphate (sites  $\equiv\text{PO-}$ ). Nous rappelons aussi que les distances calculées par la simulation du spectre EXAFS représentent une distance moyenne des liaisons uranium-oxygène impliquant les différents complexes d'uranium en surface. Sur la base des dernières considérations et des résultats présentés dans le Tableau 12 concernant la répartition des oxygènes équatoriaux, nous pouvons proposer l'interprétation suivante :

- (i) Les cinq oxygènes équatoriaux observés sont répartis en deux couches : la première est composée de deux atomes situés à **2,33 Å**, la seconde est constituée de trois atomes situés à **2,47 Å** de l'atome d'uranium. Une des couches correspond aux atomes liés à la surface du solide, l'autre correspond aux atomes d'oxygène du côté « solution » de l'interface. Cette séparation en deux couches atomiques prouve certainement le caractère sphère interne des complexes de surface. Ce résultat est en bon accord avec celui rapporté précédemment pour les systèmes  $\text{U(VI)}/\text{ZrO}_2$  [7] et  $\text{U(VI)}/\text{ZrP}_2\text{O}_7$  [24].
- (ii) Les deux atomes d'oxygène équatoriaux situés à **2,33 Å** correspondent sûrement aux oxygènes des sites  $\equiv\text{ZrO-}$  (ou sites  $\equiv\text{PO-}$ ) de la matrice. Ceci montrerait certainement que les complexes de surface formés sont de nature bidentate. De plus, cette liaison courte indique un caractère covalent prononcé de la liaison uranium-oxygène.
- (iii) Le cation uranyle sorbé ne présentant pas comme voisins d'autres atomes d'uranium, il est possible de considérer donc que le complexe d'uranium sorbé soit mononucléaire.

L'étude EXAFS effectuée sur un échantillon sorbé en milieu  $\text{NaClO}_4$  0,1M à pH 3,0 et concentration en uranium de  $10^{-3}\text{M}$  a permis de déterminer la structure des complexes d'uranium sorbés sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . Le caractère sphère interne des complexes de surface a été mis en évidence par la distribution des atomes d'oxygène équatoriaux. De plus, il a été

montré que des complexes d'uranyle mononucléaires étaient sorbés de façon bidentate en surface du solide. D'après l'étude spectroscopique SLRT, la nature des complexes de surface n'évolue pas avec le pH, ni la température. Par conséquent, il est fort probable que la structure des complexes d'uranium en surface du solide soit la même après sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  pour des pH allant de 3 à 6 et des températures de 25°C à 90°C.

## **CONCLUSION**

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  à des températures allant de 25°C à 90°C. La démarche a consisté à coupler des données macroscopiques à des données structurales.

Dans la première partie, l'influence de la température sur l'allure et la position des sauts de sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  en fonction du pH a été étudiée. Cette étude a montré que la sorption du cation est favorisée avec l'augmentation de la température à pH constant, révélant un processus de sorption de nature endothermique.

Dans la deuxième partie, l'étude spectroscopique effectuée à l'aide des techniques SLRT et EXAFS a permis, d'une part, de caractériser les complexes d'uranium sorbés sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , d'autre part, d'étudier l'effet de la température sur la nature de ces complexes. Tout d'abord, l'étude spectroscopique SLRT effectuée sur des échantillons d'uranium sorbé sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  en milieu  $\text{NaClO}_4$  0,1 M avec une concentration initiale du cation en solution égale à  $6.10^{-5}$  M, pour des pH allant de 3 à 5 et pour des températures de 25°C à 90°C, a permis d'identifier le nombre et la nature de complexes de surface formés. Cette étude nous a apporté les informations suivantes :

- (i) La seule espèce sorbée en surface est l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  aquo. En effet, l'allure des spectres et les temps de vie mesurés ont montré que la nature des complexes de sorption est la même quel que soit le pH (3 à 6) de la solution, indiquant que la spéciation du cation en solution n'influe pas sur le processus de sorption.

- (ii) La présence des mêmes types de complexes de surface est observée dans des échantillons analysés aux températures de 25°C à 90°C, montrant que la température n'a pas d'effet sur la nature des complexes de surface formés.
- (iii) Deux temps de vie de **20  $\mu$ s** et **80  $\mu$ s** ont été nécessaires pour l'ajustement des courbes de déclin de fluorescence de tous les échantillons analysés. Ceux-ci correspondent à deux complexes différents d'uranium en surface.
- (iv) La comparaison des résultats spectroscopiques avec ceux rapportés dans la littérature pour des systèmes analogues au système étudié dans ce travail a mis en évidence la participation des sites de surface :  $\equiv\text{ZrO-}$  et  $\equiv\text{PO-}$  dans le processus de sorption.

Ainsi, nous avons pu proposer la formation des complexes de sorption suivants :  $\text{UO}_2^{2+}/\equiv\text{ZrO-}$  et  $\text{UO}_2^{2+}/\equiv\text{PO-}$ .

Finalement, l'application de la technique EXAFS a permis de connaître l'environnement autour de l'atome d'uranium sorbé en surface du solide. Cette étude a montré que des complexes d'uranium mononucléaire se sont sorbés en surface de façon bidentate. Ces derniers résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature.

## REFERENCES

---

- [1] Kirishima A., Kimura T., Tochiyama O., Yoshida Z., "Speciation study on uranium(VI) hydrolysis at high temperatures and pressures", *Journal of Alloys and Compounds*, **374**, 2004, pp. 277-282.
- [2] Kirishima A., Kimura T., Tocaima O., Yoshida Z., "Speciation study on complex formation of uranium(VI) with phosphate and fluoride at high temperatures and pressures by time-resolved laser-induced fluorescence", *Radiochimica Acta*, **92**, 2004, pp. 889-896.
- [3] Dzombak D.A. and Morel F.M., *Surface Complexation Modeling: Hydrous ferric oxide*, eds. Wiley & Sons, New York, 1990, pp. 393.
- [4] Drot R., "Sorption des ions U(VI) et Eu(III) à l'interface solution-solides phosphatés : Etude structural et mécanismes", Thèse Université Paris XI Orsay, 1998.
- [5] Drot R. and Simoni E., "Uranium (VI) and Europium (III) Speciation at the Phosphate Compounds-Solution Interface", *Langmuir*, **15**, 1999, pp. 4820-4827.
- [6] Ordoñez-Regil E., Drot R., Simoni E. and Ehrhardt J.J., "Sorption of Uranium (VI) onto Lanthanum Phosphate Surfaces", *Langmuir*, **18**, 2002, pp. 7977-7984.
- [7] Lomenech C., Simoni E., Drot R., Ehrhardt J.J., "Sorption of uranium (VI) species on zircon: structural investigation of the solid/solution interface", *Journal of Colloid and Interface Science*, **261**, 2003, pp. 221-232.
- [8] Dacheux, N. and Aupiais J., "Détermination of Uranium, Thorium, Plutonium, Americium and Curium Ultratrace by Photon Electron Rejecting  $\alpha$  Liquid Scintillation", *Analytical Chemistry*, **69**, No.13, 1997, pp. 2275-2282.
- [9] Benjamin M.M. and Leckie J.O., "Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide", *Journal of Colloid and Interface Science*, **79**, Issue 1, 1981, pp.209-221.
- [10] Eglizaud N., Etude de phénomènes de sorption à haute température : cas de l'euporium sur la zircone, Projet de fin d'études, CPE Lyon, ENSCP, EDF, 2003.
- [11] Finck N., "Effets de la temperature sur les mécanismes d'interaction entre les ions europium (III) et uranyle le diphosphate de zirconium", Thèse Université Paris XI Orsay, 2006.
- [12] Chisholm-Brause C.J., Berg J.M., Matzner R.A., and Morris D.E., "Uranium (VI) Sorption Complexe on Monmorinollite as a Function of Solution Chemistry", *Journal of Colloid and Interface Science*, **233**, 2001, pp. 38-49.



- 
- [13] Grenthe I., *et al*, “Modelling in Aquatic Chemistry”, OECD Publications, 1997, pp.724.
- [14] Guillaumont R., Fanchanel T., Fuger J., Grenthe I., Neck V., Palmer D.A., Rand H., “Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium”, Vol.5, Elsevier Science Publishers, North-Holland, 2003, pp. 918.
- [15] Nguyen-Trung C., Palmer D.A., Begun M., Peiffert C. and Mesmer R. E., “Aqueous Uranyl Complexes 1. Raman Spectroscopic Study of the Hydrolysis of Uranyl (VI) in Solutions of Trifluoromethanesulfonic Acid and/or Tetra methylammonium Hydroxide at 25°C and 0.1 MPa”, *Journal of solution Chemistry*, **29**, No. 2, 2000, pp.101-129.
- [16] Eliet V., Grenthe I., Bidoglio G., “Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence of Uranium (VI) Hydroxo-Complexes at Different Temperatures”, *Applied Spectroscopy*, **54**, No.1, 2000, pp. 99-105.
- [17] Helgeson H.C., “Thermodynamics of Complex Dissociation in Aqueous Solution at Elevated Temperatures”, *The Journal of Physical Chemistry*, **71**, No. 10, 1967, pp. 3121-3136.
- [18] Pashalidis I., Kim J.I., Ashida T., and Grenthe., “Spectroscopy study of the hydrolysis of  $\text{PuO}_2^{2+}$  in aqueous solution”, *Radiochem. Acta*, **68**, 1995, pp. 99-104.
- [19] CHESS (Chemical Equilibrium of Species and Surfaces) Tutorial and Cookbook, Update for version 2,5, may 2000.
- [20] Lomenech Claire, “Etude mécanistique de l’interaction des ions uranyle avec l’oxyde et le silicate de zirconium”, Thèse Université Paris XI Orsay, 2002.
- [21] Cavellec R., Lucas C., Simoni E., Hubert S., “Structural Characterization of Sorption Complexes of Cm(III) at the phosphate Minerals-Solution Interface Using Laser Spectrofluorimetry”, *Radiochimica Acta* **82**, 1998, pp. 221-225.
- [22] Drot R., Simoni E., Alnot M. and Ehrhardt, J.J., “Structural Environment of Uranium (VI) and Europium (III) Species Sorbed onto Phosphate Surface: XPS and Optical Spectroscopy Studies”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **205**, Issue 2, 15 September 1998, pp. 410-416.
- [23] Chisholm-Brause C.J., Berg J.M., Matzner R.A., and Morris D.E., “Uranyle sorption by smectites: spectroscopic assesement of thermodynamic modeling”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **277**, 2004, pp. 366-385.

- 
- [24] Drot R., Simoni E., “Structural environnement of uranium (VI) species sorbed onto  $Zr_2P_2O_7$ : X ray absorption spectroscopy study”, *Compte Rendus Academie des Sciences Series IIC Chemistry*, **2**, number 2, 1999, p. 111-117.
- [25] Sylwester E.R., Hudson E.A. and Allen P.G., “The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, No. 14, 2000, pp. 2431-2438.
- [26] Wang Z., Zachara J.M., Yantasse W., Gassman P.L., Liu C., and Joly A. G., “Cryogenic laser induced fluorescence characterization of U(VI) in Hanford Vadose zone pore waters”, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 2004, pp. 5591-5597.
- [27] O'Reilly J. P., Butts C.P., l'Anson I.A., and Shaw A. M., “Interfacial pH an Isolated Silica-Water Surface”, *Journal American Society*, 2005, 127, pp.1632-1633.
- [28] Michalowicz A., “Méthodes et programmes d'analyse des spectres d'absorption des rayons X (EXAFS). Application à l'étude de l'orde local et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques”, Thèse Université du Val-de Marne, 1990.
- [29] Rehr J., Mustre de Leon J., Zabinsky S., Ankudinov, *FEFF7*, University of Washington, 1990.



***CHAPITRE III :***  
***APPROCHE***  
***THERMODYNAMIQUE***  
***DE LA SORPTION***  
***DES IONS URANYLE SUR***  
 ***$Zr_2O(PO_4)_2$***



# CHAPITRE III

## APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA SORPTION DES IONS URANYLE SUR $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$

Au cours du chapitre précédent, l'effet de la température sur la sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  a été étudié en utilisant une approche consistant à coupler les données macroscopiques aux données structurales. Cette étude a montré un processus global de nature endothermique. Afin de le quantifier, les grandeurs thermodynamiques associées aux équilibres de sorption seront déterminées dans ce troisième chapitre. La caractérisation de l'aspect énergétique de la réaction de sorption permettra d'affiner nos connaissances dans ce domaine, notamment, en apportant des données thermodynamiques pouvant servir à la modélisation du phénomène de sorption à différentes températures. Dans ce travail, nous nous intéressons principalement à la variation d'enthalpie des réactions ( $\Delta H^\circ$ ), mais la variation d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) sera également discutée. Dans un premier temps, sera présentée une bibliographie succincte concernant les méthodes employées pour la détermination de la variation d'enthalpie de réaction: interprétation et comparaison des résultats acquis par les différentes méthodes. Dans un deuxième temps, les constantes associées aux équilibres de sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  en fonction de la température seront déterminées par simulation des données expérimentales sur la base de contraintes expérimentales (constantes d'acidité de surface, données structurales...), en utilisant le modèle à capacitance constante. La valeur de l'enthalpie de réaction sera ensuite déterminée à partir de la dépendance en température des constantes de sorption par l'application de l'équation de van't Hoff. Dans un troisième temps, l'enthalpie de réaction sera déterminée par la mesure directe de la chaleur de réaction en utilisant des mesures de microcalorimétrie.

### III.1. DETERMINATION DE L'ENTHALPIE DE REACTION : VAN'T HOFF vs. MICROCALORIMETRIE.

La variation de l'enthalpie de réaction peut être déterminée à partir de la dépendance en température de la constante d'équilibre par l'application de l'équation de van't Hoff, mais aussi, par des mesures de microcalorimétrie. Cette méthode fait appel à la mesure directe de chaleur dégagée ou absorbée lors de la formation de complexes.

L'utilisation simultanée de la relation de van't Hoff et de la microcalorimétrie, pour la détermination des enthalpies de réaction, a été rapportée principalement pour les systèmes liquide/liquide [1- 6]. La confrontation des résultats de ces diverses études a révélé pour certains systèmes des différences importantes entre les deux méthodes. Pour Naghibi *et al* [1],  $\Delta H^\circ$  déterminé par van't Hoff serait l'enthalpie intrinsèque correspondant à l'interaction metal-ligand, alors que  $\Delta H$  mesurée par calorimétrie peut être une somme de différentes contributions. L'analyse correcte des phénomènes doit conduire à une même valeur de variation d'enthalpie. Les différences observées entre  $\Delta H^\circ_{\text{vHoff}}$  et  $\Delta H_{\text{cal}}$  pour un même système ont été expliquées par l'inexactitude des valeurs expérimentales, liées d'une part à la difficulté de tenir compte du  $\Delta C_p$  lors de l'ajustement de paramètres pour  $\Delta H^\circ_{\text{vHoff}}$  [2] et d'autre part à la méthode de correction des chaleurs de dilution inadéquate pour  $\Delta H_{\text{cal}}$  [3].

En général, dans les études des systèmes liquide/liquide, la méthode classique de détermination des enthalpies est celle basée sur l'équation de van't Hoff, bien que moins directe que l'approche calorimétrique. Cette approche est cependant délicate, mais permet de décomposer les réactions observées. De plus, la détermination indirecte, par la méthode de van't Hoff, ne donne qu'une valeur globale du  $\Delta H^\circ$  qui ne permet pas de séparer les différents phénomènes thermiques (dilution, neutralisation...). Par ailleurs, en calorimétrie, on considère que les différentes contributions thermiques sont plus facilement séparables et des corrections peuvent être apportées. De plus, les erreurs sur la mesure des chaleurs ou de la température sont assez faibles : l'incertitude principale venant de la détermination exacte de la quantité de matière qui a réagi.

Concernant les systèmes solide/solution, la plupart des auteurs utilisent soit la microcalorimétrie, soit l'équation de van't Hoff pour la détermination des enthalpies de réaction à la surface de divers substrats [7- 24]. En général, les études thermodynamiques des systèmes hétérogènes, quelle que soit la méthode utilisée, sont toujours plus délicates que pour les systèmes liquide-liquide. Les difficultés viennent principalement de la contribution des diverses réactions se produisant de façon simultanée à l'interface solide/solution, ce qui complique considérablement l'interprétation.

L'étude de la sorption de cations sur la surface de matériaux en fonction de la température, utilisant l'équation de van't Hoff, a été jusqu'à présent la méthode la plus utilisée [7-21]. Divers modèles décrivant la sorption de cations ont été employés pour estimer la valeur des constantes de sorption et leur variation avec la température. Ces diverses études

ont montré que la valeur des constantes de sorption, et par conséquent, les variations d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) associées, dépendent généralement du modèle utilisé.

Rodda *et al* [7] ont utilisé trois différents modèles d'adsorption: le modèle de Langmuir à deux sites, le modèle de précipitation de Farley, Dzombak et Morel (FDM) et le modèle de BET, dans le traitement des données expérimentales de la sorption de Zn(II) et de Pb(II) sur la goethite à différentes températures allant de 10°C à 70°C. Bien que chacun de ces modèles propose différentes réactions de sorption et par conséquent différentes valeurs des constantes d'équilibre, ils ont conduit à une valeur d'enthalpie d'adsorption positive (entre 4 et 30 kJ/mol). Par contre, ces auteurs observèrent des différences remarquables dans les valeurs de variation d'entropie: positives (100 à 160 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>) pour les modèles de Langmuir et de BET, mais négatives (-80 à 160 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>) pour le modèle FDM.

Angove *et al* [8] ont étudié l'influence de la température sur la sorption de Cd(II) et de Co(II) sur la kaolinite. Pour le traitement de leurs données expérimentales, ils utilisèrent deux modèles d'adsorption: le modèle de Langmuir à deux sites et le modèle à capacitance constante. Les paramètres thermodynamiques, estimés par ces deux modèles, ont montré que la sorption de Cd(II) et de Co(II) sur la kaolinite était endothermique. Pour le modèle à capacitance constante, l'enthalpie d'adsorption sur des sites échangeurs était plus petite (~10 kJmol<sup>-1</sup>) que celle impliquant des sites de surface de charge variable (~70 kJmol<sup>-1</sup>) : cette différence a été attribuée à l'énergie nécessaire à la déshydratation des cations pour former des complexes de surface de sphère interne. Par contre, les variations d'entropie étaient du même ordre de grandeur pour toutes les réactions (~100 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>). La même tendance a été observée lorsque le modèle de Langmuir était appliqué. Néanmoins, ces auteurs signalent que les paramètres thermodynamiques dérivés de l'application des deux modèles peuvent être difficilement comparés. La valeur des constantes d'équilibre, déterminée à pH constant par l'application de l'équation de Langmuir, représente le processus d'adsorption global, qui inclue la protonation et la déprotonation des sites de surface et toutes les réactions de sorption possibles. Par contre, les constantes d'équilibre dérivées de la modélisation des données expérimentales, utilisant le modèle de complexation de surface à capacitance constante, correspondent à un groupe spécifique de réactions, lesquelles sont supposées représenter toutes les réactions de surface.



Récemment Ridley *et al* [9] ont étudié l'adsorption de Nd(III) sur le rutile à des températures allant de 25°C et 250°C. Le traitement des résultats expérimentaux a été effectué par le modèle MUSIC (MUlti Sites Complexation) couplé avec le modèle de la triple couche selon Stern. De plus, ils ont introduit des données structurales à l'échelle moléculaire, en considérant des complexes de surface tétradentates (deux atomes d'oxygène de surface terminaux et deux atomes d'oxygène pontant,  $TET=[TiOH]_2[Ti_2O]_2$ ). Les variations d'enthalpie obtenues sont fonction de la nature du complexe formé: 45,2 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le complexe TET-Nd, 47,4 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le complexe TET-Nd(OH) et 122,2 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le complexe TET-Nd(OH)<sub>2</sub>. Les entropies étaient très élevées : 591,3 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>, 445,6 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> et 558,2 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>, respectivement.

Dans le Tableau 13 sont rassemblées quelques valeurs de variation d'enthalpie et d'entropie associées à la sorption de cations sur différents substrats (argiles, oxydes, phosphates). Dans la plupart des études publiées, la sorption des cations métalliques sur les différents substrats est favorisée par une augmentation de la température ce qui se traduit par une valeur d'enthalpie positive (réaction de sorption endothermique). L'ensemble des données recensées dans le Tableau 13 montre également que la valeur de l'enthalpie dépend non seulement de la méthode de détermination utilisée (et du modèle d'obtention des constantes d'équilibre, si l'équation de van't Hoff est appliquée), mais aussi du type de substrat et du type de cation sorbé. Par ailleurs, dans la plupart des études, la sorption des cations est accompagnée de variations d'entropie importantes et positives, indiquant une augmentation du désordre du système lié à la réaction de sorption. Ce désordre semble être associé à la déshydratation (partielle) du cation sorbé [11].

Parmi les études rapportées dans la littérature, la seule référence proche de notre système,  $UO_2^{2+}/Zr_2O(PO_4)_2$ , est celle rapportée par Finck [12], qui utilise les méthodes de van't Hoff (utilisant le modèle à capacitance constante) et de calorimétrie pour la détermination des variations d'enthalpie de sorption des ions uranyle sur  $ZrP_2O_7$ . De plus, il propose le même type de sites de surface ( $\equiv ZrO-$  et  $\equiv PO-$ ).

Tableau 13. Grandeurs thermodynamiques associées à la sorption de cations sur la surface de différents matériaux (argiles, oxydes, phosphates).

Matériau	cation ou complexe	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)	T(°C)	milieu	méthode	référence
Illite	Ni(II) Pb(II)	16,80 12,74	58,0 20,9	15-35 15-45	NaNO <sub>3</sub> 0,25 M 0,01 M	van't Hoff *	[13,14]
montmorillonite	Ni(II) Eu(III) Cs(I)	33 ± 10 39 ± 15 -19 ± 5	n.f.	25-150	NaClO <sub>4</sub> 0,025 M à 0,5 M	van't Hoff <sup>+</sup>	[15]
Kaolinite	(SO) <sub>2</sub> Cd (SO) <sub>2</sub> Co	71 ± 7 73 ± 12	90 ± 20 105 ± 40	10-70	KNO <sub>3</sub> 0,005 M	van't Hoff **	[8]
Goethite	Zn(II) Zn(II)	9,8 ± 2,9 27,9 ± 3,1	132 ± 9 154 ± 10	10-70	KNO <sub>3</sub> 0,01 M	van't Hoff *	[7]
Goethite	(SO)CdOH (SO)Co (SO)CoOH	34 ± 8 25 ± 2 27 ± 5	-116 ± 24 32 ± 6 -118 ± 14	10-70	KNO <sub>3</sub> 0,005 M	van't Hoff **	[16]
Hématite	FeOHSr <sup>2+</sup> FeOSrOH	48 ± 2 147 ± 3	196 ± 5 153 ± 3	25-75	NaCl 0,1 M	van't Hoff **	[11]
Hématite	FeOCdOH FeOCd <sup>+</sup> FeOHCd <sup>2+</sup>	84 110 136	35 130 225	25-100	NaNO <sub>3</sub> 0,1 M	van't Hoff <sup>♦</sup>	[17]
Hématite	Na(I) Ba(II) Ca(II) Coads. Cl <sup>-</sup>	-1,46 ± 0,05 -33,88 ± 0,05 -18,29 ± 0,05	--	25	NaCl 3.10 <sup>-4</sup> M	micro-calorimétrie	[23]
Rutile	Ca(II)	7,93 ± 0,53	363,5 ± 1,7	25-250	NaCl 0,03 M et 0,3 M	van't Hoff <sup>++</sup>	[10]
Charbon actif	U(VI)	-50,53	-98,76	20-70	n.f.	van't Hoff	[18]
Roche phosphorique	Pb(II) Cu(II) Zn(II)	-19,1 ± 3,52 -14,3 ± 2,76 7,25 ± 0,92	--	25	KNO <sub>3</sub> 30 mM	micro-calorimétrie	[24]
Sn(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Cu(II) Co(II) Ni(II)	10,18 7,04 6,86	119,4 113,5 100,6	27-47	KCl 0,1 M	van't Hoff <sup>++</sup>	[19]
Ti(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Cu(II) Co(II) Ni(II)	57,91 48,16 19,84	204,3 153,5 54,2	27-47	KCl 0,1 M	van't Hoff <sup>++</sup>	[20]
Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Cu(II) Co(II) Ni(II)	41,26 18,00 34,50	165,00 101,25 118,23	27-47	KCl 0,1 M	van't Hoff <sup>++</sup>	[21]
ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(≡ZrOH) <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (≡PO) <sub>2</sub> UO <sub>2</sub>	34 ± 2 24 ± 1	271 ± 8 109 ± 7	25-90	KNO <sub>3</sub> 0,5 M	van't Hoff **	[12]

n.f. non fourni dans l'article, \* Isotherme Langmuir (pH= ~7-7,5), \* <sup>+</sup> Isotherme Langmuir (pH=~1,5-2,0), \*\*Modèle à capacitance constante, <sup>♦</sup> Modèle de la triple couche, <sup>+</sup> Kd (pH=7,0), <sup>++</sup> Approche couplée des modèles MUSIC et de la triple couche selon Stern.

## III.2. ENTHALPIE DE SORPTION UTILISANT LA RELATION DE VAN'T HOFF

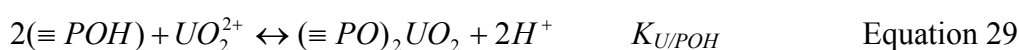
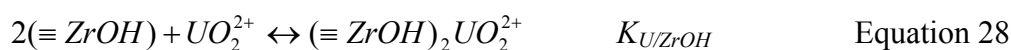
### III.2.1. SIMULATION DES SAUTS DE SORPTION

Pour déterminer les enthalpies associées aux équilibres de sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  par l'application de l'équation de van't Hoff, nous devons déterminer tout d'abord les constantes de sorption associées à ces équilibres pour les différentes températures étudiées (25° à 90°C). Pour cela, nous avons effectué la simulation des données expérimentales présentées dans le chapitre II.

La simulation des sauts de sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  a été effectuée à l'aide du code de calcul FITEQL en utilisant le modèle à capacitance constante, décrit dans le chapitre I de ce mémoire. La valeur de la capacitance, la concentration des sites de surface et les constantes d'acidité de surface calculées lors de la simulation des courbes de titrage potentiométrique, aux différentes températures étudiées, ont été conservées (cf. chapitre I : Tableau 5). De plus, la simulation des sauts de sorption a été réalisée en tenant compte des résultats de l'étude spectroscopique présentée dans le chapitre précédent, dont les principaux résultats sont :

- (i) Formation de deux complexes de surface différents :  $\text{UO}_2^{2+}/\equiv\text{ZrO-}$  et  $\text{UO}_2^{2+}/\equiv\text{PO-}$  ;
- (ii) La nature des complexes de surface n'évolue pas avec le pH ni avec la température;
- (iii) L'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  est sorbé à la surface du solide de façon bidentate.

D'après l'étude spectroscopique, les mêmes types de complexes de surface sont impliqués dans la sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  pour toutes les températures étudiées. Donc, la simulation de l'ensemble des isothermes (25°C à 90°C) a été effectuée en considérant les mêmes équilibres de sorption: la formation de deux complexes de surface bidentates avec la libération ou non de proton. Ainsi, nous avons testé la formation de différents complexes: lorsque les deux sites de surface sont simultanément déprotonés, lorsque les sites  $\equiv\text{ZrO-}$  libèrent des protons, alors que les sites  $\equiv\text{PO-}$  n'en libèrent pas et inversement. Après différents essais, le meilleur ajustement, pour l'ensemble des isothermes (25°C à 90°C), a été obtenu en considérant les deux équilibres suivants :



Les valeurs des constantes de sorption associées à ces équilibres, pour des températures allant de 25°C et 90°C, sont résumées dans le Tableau 14.

Tableau 14. Constantes de formation des complexes d'uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  à différentes températures. (Conditions expérimentales : milieu  $\text{NaClO}_4$  0,1 M, 15 g/L, concentration en uranium initiale égale à  $6.10^{-5}\text{M}$ ).

Température (°C)	$\log K_{\text{U/ZrOH}}$	$\log K_{\text{U/POH}}$	WSOS/DF
25	$11,8 \pm 0,3$	$-1,63 \pm 0,03$	2,1
50	$11,8 \pm 0,3$	$-0,45 \pm 0,03$	4,6
75	$11,8 \pm 0,3$	$-0,05 \pm 0,03$	3,7
90	$11,8 \pm 0,3$	$0,23 \pm 0,03$	4,8

L'ajustement des sauts de sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  aux températures allant de 25°C à 90°C sont présentés sur le Figure 21a-d. A 25°C, dans le premier palier de la courbe, la sorption du cation intervient sur les sites  $\equiv\text{ZrO-}$ , admettant un maximum de sorption vers pH 3,5, alors que les sites  $\equiv\text{PO-}$  commencent à être réactifs vers pH ~3,5. Lorsque la température augmente la fixation du cation est observée toujours sur des sites  $\equiv\text{ZrO-}$  en premier lieu, mais celle sur les sites  $\equiv\text{PO-}$  intervient à pH de plus en plus bas.

La constante d'équilibre associée à la formation du complexe  $(\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+}$  n'évolue pas avec la température, alors que celle du complexe  $(\equiv\text{POH})_2\text{UO}_2$  augmente (cf. Tableau 14). Ceci explique bien l'évolution du saut de sorption en fonction de la température observée au cours du chapitre précédent. En effet, nous avons observé qu'en bas du saut de sorption (cf. Figure 13), la fixation du cation sur le solide n'était pas sensible à la température. Par contre, l'influence de la température est observée pour des conditions de pH, d'après la simulation des sauts de sorption, où la fixation du cation intervient principalement sur de sites  $\equiv\text{PO-}$ . Ces résultats montrent bien que la sorption sur le site phosphate est davantage favorisée avec l'augmentation de la température. Ceci a été observé également par Finck [12] lors de la sorption des ions uranyle et des ions europium sur  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ .

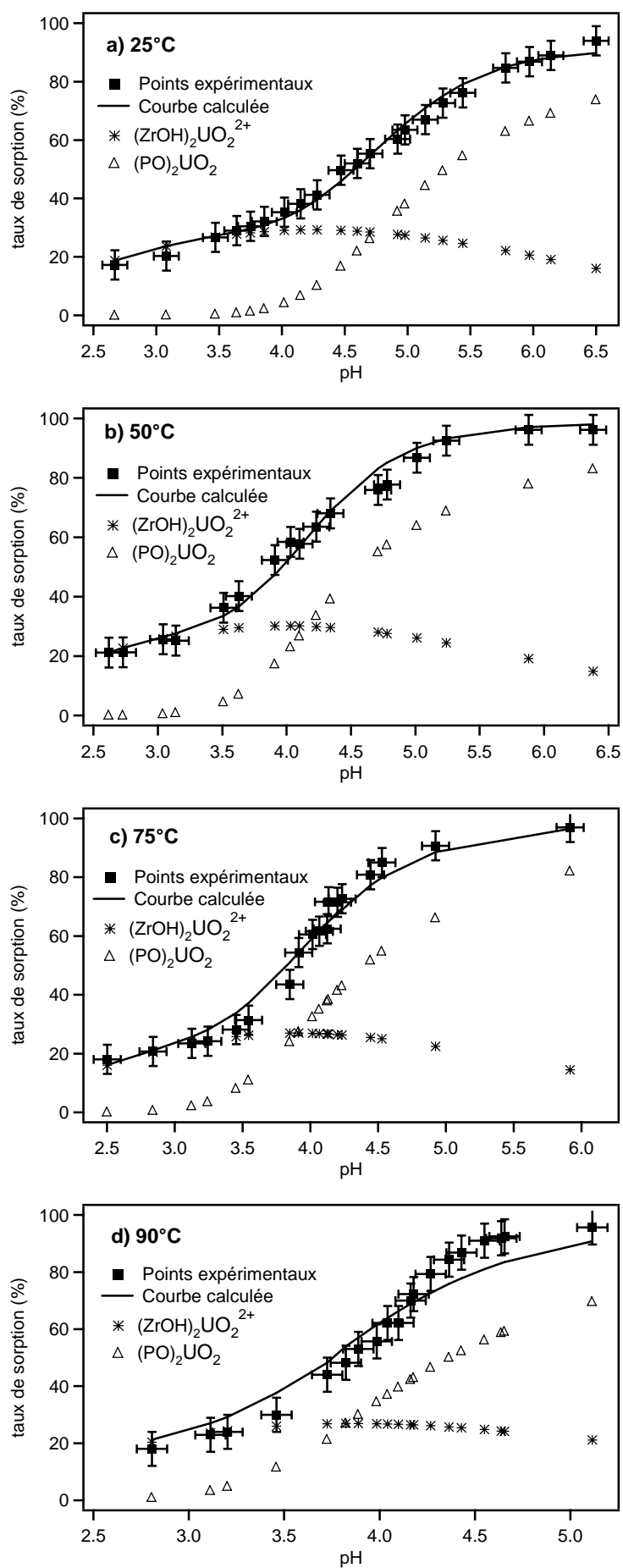


Figure 21. Simulation du saut de sorption de l'ion uranyle sur  $Zr_2O(PO_4)_2$  aux températures de : a) 25°C, b) 50°C, c) 75°C et d) 90°C. (■) : points expérimentaux, (—) : courbe calculée (Conditions expérimentales : milieu  $NaClO_4$  0,1 M, 15 g/L,  $[U(VI)]_{initiale} = 6.10^{-5}M.$ ).

### III.2.2. DETERMINATION DES ENTHALPIES DE SORPTION

Les constantes associées aux équilibres de sorption d'ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  ayant été calculées (cf. Tableau 13), la dépendance en température de ces constantes va nous permettre maintenant de déterminer, par l'application de la relation de van't Hoff (cf. Equation 22), la valeur des variations d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) associées. La Figure 22 représente l'évolution de la constante correspondant à la formation du complexe de surface  $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2$ , en fonction de la température. La constante d'équilibre correspondant à la formation du complexe de surface  $(\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+}$ , n'a pas évolué avec l'augmentation de la température, elle n'est donc pas représentée sur cette figure.

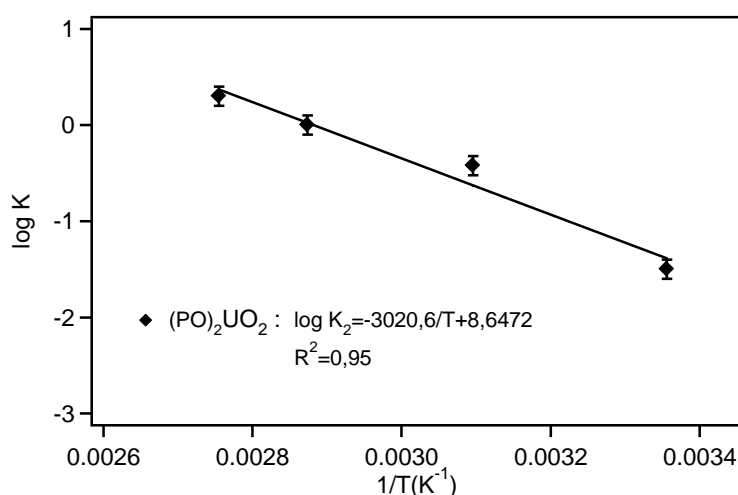


Figure 22. Dépendance avec la température de la constante de formation des complexes de surface de l'ion uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ .

La variation d'enthalpie, associée à la formation du complexe de surface  $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2$  (cf. Tableau 15), a donc été calculée à partir de la pente de la droite représentée sur la Figure 22. La valeur positive de la variation d'enthalpie associée à la formation de ce complexe confirme le *caractère endothermique de la réaction de sorption*.

La valeur d'enthalpie associée à la formation du complexe  $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2$  est deux fois plus grande que celle déterminée par Finck [12] pour le même type de complexe sur la surface de  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  ( $24 \pm 1 \text{ kJmol}^{-1}$ ). Par ailleurs, il trouve une valeur d'enthalpie ( $88 \pm 1 \text{ kJmol}^{-1}$ ) beaucoup plus importante que celle obtenue dans ce travail, lorsque le complexe de surface

$(\equiv\text{PO})_2\text{Eu}^+$  est formé sur  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ . Ceci montre bien que la valeur de l'enthalpie de réaction dépend du type de substrat mais aussi du type de cation sorbé.

Tableau 15. Grandeurs thermodynamiques associées à la sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ .

Complexe	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)
$(\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+}$	0	$225 \pm 50$
$(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2$	$58 \pm 2$	$165 \pm 10$

La constante d'équilibre correspondant à la formation du complexe de surface  $(\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+}$  n'ayant pas évoluée avec l'augmentation de la température, la variation d'enthalpie est égale à zéro (donc réaction athermique). En revanche, cette réaction s'accompagne d'une valeur d'entropie importante et positive et d'environ un ordre de grandeur plus important que celle associée à la réaction de formation du complexe  $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2$ , indiquant une augmentation du désordre du système liée au processus de sorption. Pour les deux réactions (cf. Equations 28 et 29), la valeur de l'entropie associée peut être attribuée à la formation de complexes de surface de sphère interne, ce qui implique une déshydratation partielle du cation sorbé (entouré de cinq molécules d'eau en solution) [11].

En résumé, la simulation des sauts de sorption a mis en évidence les équilibres de sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  : les complexes de surface formés sont  $(\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+}$  et  $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2$ . La dépendance en température des constantes associées aux équilibres de sorption a permis ainsi de déterminer l'enthalpie de réaction par l'application de la relation de van't Hoff. La variation d'enthalpie associée à la formation du complexe  $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2$  est positive, confirmant le caractère endothermique de la réaction de sorption, alors que celle du complexe  $(\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+}$  est nulle. Cette dernière réaction semble être favorisée par l'entropie. Ces résultats sont en bon accord avec l'observation concernant l'évolution des sauts de sorption en fonction de la température. Maintenant, nous allons déterminer l'enthalpie de sorption des ions uranyle sur le solide par la mesure directe de chaleur de réaction utilisant la méthode de titrage microcalorimétrie. Les résultats acquis par les deux méthodes seront alors confrontés.

### III.3. MICROCALORIMETRIE

L'enthalpie de réaction peut être déterminée de manière directe par microcalorimétrie. Cette technique permet de mesurer les chaleurs dégagées ou absorbées par le milieu lors d'un processus chimique (dilution, dissolution, sorption,...). L'association de la chaleur de réaction sondée ( $Q_{réaction}$ ) et du nombre de moles impliquées dans la transformation chimique ( $n_{réactif}$ ) permet alors la détermination de la variation d'enthalpie molaire ( $\Delta H^\circ$ ) associée.

$$-\Delta H^\circ = \frac{Q_{réaction}}{n_{réactif}} \quad \text{Equation 30}$$

Les mesures de chaleurs de sorption peuvent être effectuées de deux façons: (i) par calorimétrie d'immersion ou technique de l'ampoule brisée, (ii) par titration calorimétrique ou par flux calorimétrique [25,26].

Dans la technique de l'ampoule brisée, on met en contact en une seule fois la phase solide contenue dans une ampoule, plongée dans la phase aqueuse. Lorsque le système de mesure est thermiquement stable, l'ampoule est brisée mécaniquement permettant de cette manière la mise en contact des réactifs. L'élévation de température ou la quantité de chaleur dégagée est alors enregistrée.

Dans la titration calorimétrique, une suspension du solide étudié est mise en agitation dans une cellule en verre. Une solution de réactif peut alors être ajoutée de manière continue ou par incrément dans la cellule. Une seringue motorisée est souvent utilisée pour effectuer ces ajouts. Pour chaque ajout, un pic calorimétrique est enregistré et transformé en chaleur utilisant une constante de calibration. L'évolution de la quantité de chaleur ou de l'élévation de température en fonction du volume ajouté (thermogramme) permet le suivi de la réaction étudiée. Cette technique s'adapte particulièrement à la mesure de faibles chaleurs de réaction par ajout d'un volume (environ 10  $\mu\text{L}$ ) dans un milieu réactionnel liquide.

#### III.3.1. CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Pour les expériences de microcalorimétrie, nous avons cherché à nous rapprocher le plus possible des conditions d'obtention des sauts de sorption (milieu  $\text{NaClO}_4$  0,1M, rapport solide-solution égale à 15 g/L,  $[U]_{\text{initiale}}=6.10^{-5}$  M) ; néanmoins il a fallu s'adapter aux conditions des mesures calorimétriques.



Dans le choix des conditions expérimentales des mesures calorimétriques, il était important d'obtenir un signal calorimétrique exploitable, tout en limitant les effets thermiques associés aux réactions annexes telle que l'hydratation du solide, hydrolyse du cation, neutralisation, afin de pouvoir accéder plus facilement à la chaleur associée uniquement à la sorption du cation. Cependant, nous avons trouvé quelques limites :

- (i) en premier lieu, la chimie de l'uranium en solution : un pH inférieur à 3 a été sélectionné pour éviter tout phénomène d'hydrolyse du cation (cf. Figure 12);
- (ii) en deuxième lieu, la position du saut de sorption : à température ambiante, le saut de sorption se situe dans l'intervalle de pH de 3 à 6 (cf. chapitre II : Figure 13). Donc, la valeur maximale de pH où il est permis de travailler est d'environ 3 (début du saut de sorption).

Pour tenir compte de ces limitations, nous avons utilisé des conditions expérimentales légèrement différentes que celles utilisées pour l'obtention des sauts de sorption, tout en conservant la surface du substrat en dessous de la saturation des sites. Ainsi, pour obtenir un signal exploitable, nous avons augmenté la concentration initiale en uranium à  $1,2 \cdot 10^{-4}$  M. Le diagramme de répartition des espèces d'uranium correspondant à ces conditions expérimentales a été calculé (cf. Figure 23). Sur la Figure 23, nous pouvons voir que la formation des espèces hydroxylées est observée dès pH 3,5, représentant 1% de la concentration totale d'uranium, ce qui permet d'atteindre des taux de sorption un peu plus élevés. Ainsi, des valeurs de pH allant de 2,5 à 3,5 ont été retenues pour les expériences de microcalorimétrie. L'incertitude sur la mesure de pH est estimée à environ  $\pm 0,2$  unité.

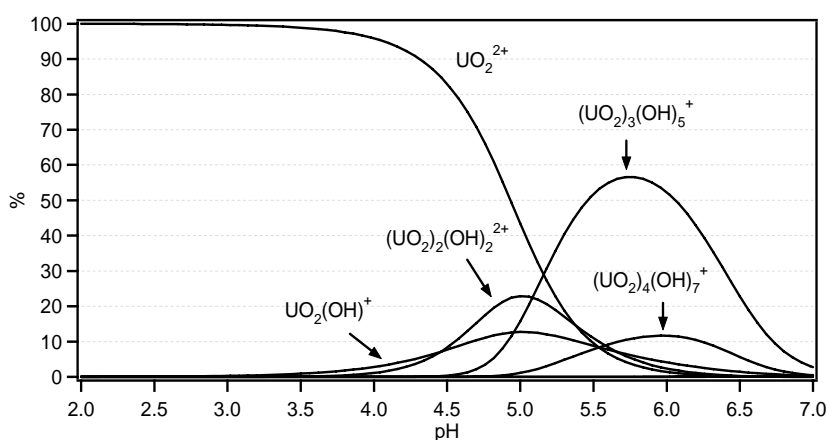


Figure 23. Diagramme de répartition des espèces d'U(VI) en milieu  $\text{NaClO}_4$  0,1 M, concentration initiale en uranium égale à  $1,2 \cdot 10^{-4}$  M et température ambiante.

### **III.3.2. MESURES CALORIMETRIQUES**

Les expériences de mesures calorimétriques ont été effectuées dans le Service de Chimie des Procédés de Séparation au Commissariat à l'Energie Atomique sur le site de Marcoule, dans le cadre d'une collaboration scientifique par l'intermédiaire du GdR PARIS.

L'ensemble des expériences a été réalisé avec un microcalorimètre TAM (Thermal Activity Monitor) L221. Cet appareil est constitué d'un bain d'eau thermostaté à 25°C. La température est stable à  $\pm 2.10^{-4}$  °C sur 8 heures. Cet appareil comporte quatre unités calorimétriques permettant d'effectuer des mesures de chaleur de réaction par la technique de l'ampoule brisée, mais aussi, par titrage microcalorimétrique. Une description détaillée du microcalorimètre TAM est présentée dans l'Annexe C.

#### **III.3.2.1. Mesure de la chaleur d'hydratation**

Nous avons déjà signalé qu'il est important de tenir compte des autres contributions thermiques. L'hydratation du solide, définie comme l'étape de formation des groupements hydroxyle de surface, est un des processus qui peut contribuer aussi à la chaleur globale.

Afin de déterminer la contribution de la chaleur d'hydratation du solide, nous avons effectué une expérience en utilisant la technique de l'ampoule brisée, qui s'adapte mieux à ce type de mesures: mise en contact des réactifs en une seule fois, permettant de cette façon la mesure de l'effet thermique dû à la formation de l'interface solide-solution [26]. Cette technique requiert de travailler avec des quantités importantes de matériau, donc l'expérience a été menée avec 300 mg du solide, placés dans une ampoule en verre, scellée et immergée dans une cellule contenant 20 mL d'une solution de  $\text{NaClO}_4$  0,1 M ajustée à pH 3,0 avec une solution de  $\text{HClO}_4$  0,1 M (rapport solide/solution égal à 15 g/L). Lorsque l'équilibre thermique du système est atteint, l'ampoule est brisée mécaniquement, permettant de cette manière, la mise en contact des réactifs et l'évolution de la température en fonction du temps a été suivie.

Lors de la durée de l'enregistrement du signal, aucun effet thermique n'a été observé. Cependant, afin de ne pas ajouter une possible contribution de la chaleur d'hydratation à la mesure de chaleur globale, préalablement aux mesures calorimétriques, la suspension a été mise en agitation pendant 24 heures (temps fixé dans toutes les expériences effectuées dans ce travail) afin de permettre l'hydratation du solide.

### III.3.2.2. Mesures des chaleurs de réaction

La détermination de la chaleur de sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  a été effectuée à 25°C, par la méthode de titrage microcalorimétrique, consistant à l'ajout d'une petite quantité (de l'ordre du microlitre) de la solution mère d'uranium à la suspension.

Pour mesurer les chaleurs de réaction, avec le minimum de contributions thermiques supplémentaires, nous avons pris les précautions suivantes :

- (i) ajout de réactif (solution mère d'uranium) à la même température que la suspension présente dans la cellule.
- (ii) ajustage du pH de la solution mère d'uranium au pH de la suspension à l'équilibre, afin d'éviter de sommer l'effet thermique dû à la variation du pH. Ceci a été contrôlé par la mesure du pH de la suspension avant et après la mesure calorimétrique.

Le volume de l'ajout est conditionné par la quantité thermostatée dans la canule d'injection, soit 14  $\mu\text{L}$ . Donc, un ajout de 14  $\mu\text{L}$  de la solution d'uranium de concentration 0,025 M, ajustée au pH de la suspension, a été effectué à la vitesse de 1  $\mu\text{L/s}$  pour l'ensemble des mesures. Dans ces conditions, la concentration initiale en uranium dans la cellule de mesure est de  $1,2 \cdot 10^{-4}$  M.

La solution mère d'uranium de concentration 0,025 M a été préparée par dilution d'une solution de perchlorate d'uranium 2,6 M en milieu  $\text{H}_2\text{O}/\text{HClO}_4$  à pH 3, dans une solution de  $\text{NaClO}_4$  0,1 M, ajustée au pH désiré sous agitation avec un barreau aimanté et puis dosée par ICP-AES. La précision des dosages est de l'ordre de 3 %.

Ainsi, les expériences ont été effectuées dans une cellule en verre de 4 mL. Les suspensions ont été préparées avec 45 mg du solide dans 3,0 mL de solution de  $\text{NaClO}_4$  0,1 M (soit un rapport solide-solution égal à 15g/L), ajustées en pH avec une solution  $\text{HClO}_4$  0,1 M. Lors de la mesure calorimétrique, la suspension est agitée à 120 tours par minute à l'aide d'une turbine. La réaction de sorption étant peu énergétique, un calibre de 30  $\mu\text{W}$  a été retenu. A la fin de la mesure calorimétrique, le pH de la suspension a été mesuré et une partie de la solution a été récupérée à l'aide d'une seringue munie d'un filtre. La teneur en uranium restant dans le filtrat a été quantifiée par la technique ICP-AES. Pour s'assurer de la validité et de la reproductibilité des résultats, les mesures calorimétriques ont été répétées au moins deux fois pour des conditions expérimentales identiques.

L'étude cinétique de la sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , réalisée précédemment, montre que l'équilibre de sorption est atteint au bout d'environ 1 heure. Donc, nous avons utilisé ce temps pour les mesures calorimétriques. Sur le thermogramme acquis pendant ce temps, il a été observé un signal calorimétrique unique juste après l'ajout de la solution mère d'uranium. Il en résulte donc que la réaction de sorption se produit en même temps que celle de dilution du cation.

Il est important de signaler qu'il a été effectué également une mesure avec un temps d'acquisition de 24 heures (conditions expérimentales des sauts de sorption), afin de vérifier l'absence d'autres pics résultants de réactions thermiques secondaires ou de la réaction de sorption même.

Le phénomène de sorption étant accompagné du phénomène de dilution du cation, la chaleur de réaction mesurée expérimentalement suivant le protocole décrit ci-dessus, résulte de la somme des chaleurs de sorption et de dilution (chaleur globale,  $Q_{\text{globale}}$ ). Ainsi, pour déterminer la chaleur correspondant à la sorption du cation sur le solide, la chaleur résultant du phénomène de dilution a été mesurée et soustraite de la valeur globale mesurée. Les chaleurs de dilution du cation ont été déterminées parallèlement aux mesures de chaleur de réaction en utilisant les mêmes conditions expérimentales, mais en absence du substrat solide dans la cellule.

### III.3.3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les thermogrammes résultants des mesures calorimétriques représentent la puissance thermique échangée entre le milieu réactionnel et l'environnement en fonction du temps. Les différents thermogrammes, acquis au cours de cette étude, ont été intégrés pour calculer la valeur des chaleurs de réaction: après analyse des différents thermogrammes, une intégration du signal calorimétrique sur 300 secondes a été retenue, temps suffisant pour la stabilisation de la ligne base. A titre d'exemple, sur la Figure 24, sont comparés les thermogrammes acquis après l'ajout calorimétrique à la solution du sel de fond (dilution) et à la suspension (dilution et sorption) pour une expérience effectuée à pH 3,0.

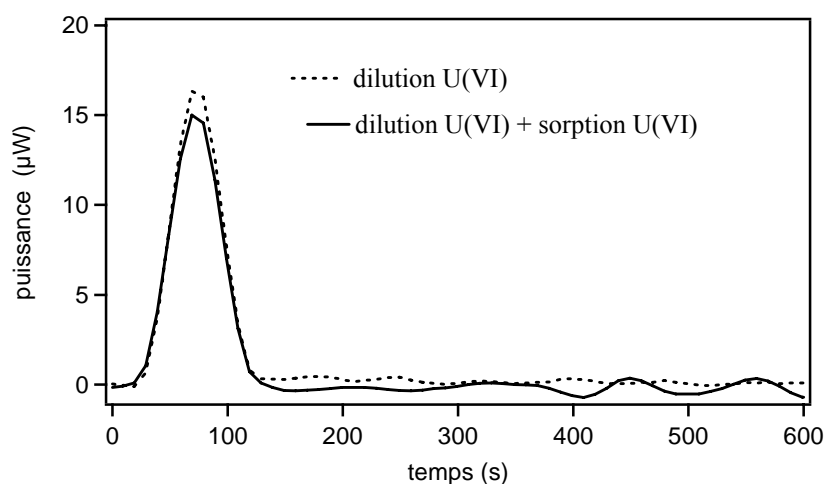


Figure 24. Comparaison des signaux acquis après l'ajout calorimétrique : (---) à la solution du sel de fond (3 ml de  $\text{NaClO}_4$  0,1 M, pH 3,0) et (—) à la suspension (45 mg de solide avec 3 ml de  $\text{NaClO}_4$  0,1 M à pH 3,0). (Ajout : 14  $\mu\text{L}$  de solution d'uranium 0,025 M ajustée à pH 3,0)

Les thermogrammes correspondants aux mesures de chaleur de dilution ( $Q_{\text{dilution}}$ ) et de chaleur globale ( $Q_{\text{globale}} = Q_{\text{dilution}} + Q_{\text{sorption}}$ ) présentent un pic exothermique unique (cf. Figure 24). La quantité de chaleur impliquée dans ces réactions étant du même ordre de grandeur, il en résulte que la chaleur dégagée lors des mesures calorimétriques est dû, presque entièrement, à la dilution du cation dans le milieu réactionnel. Après soustraction de la contribution thermique de la dilution, la chaleur associée à la sorption du cation ( $Q_{\text{sorption}}$ ) est très faible, accompagnée d'une importante incertitude expérimentale.

Le Tableau 16 présente les résultats des mesures calorimétriques pour les différents pH étudiés. L'enthalpie de réaction est déterminée à partir de deux paramètres: la chaleur de sorption et la quantité de réactif ( $n_{\text{U(VI) sorbé}}$ ) ayant participé à cette réaction selon l'Equation 30. Les taux de sorption, ainsi que le nombre de moles d'uranium sorbées, ont été calculés à partir de la concentration en uranium, mesurée par ICP-AES, dans le filtrat récupéré après la mesure calorimétrique. L'incertitude associée à la mesure du pH est égale à 0,2 unité et celle du taux de sorption est égale de  $\pm 5\%$ .

Tableau 16. Chaleurs de réaction mesurées expérimentalement ( $Q_{\text{globale}}$ ), chaleurs de sorption après correction des chaleurs de dilution ( $Q_{\text{sorption}}$ ), nombre de moles d'uranium sorbées ( $n_{U(VI)}$ ), taux de sorption pour les différents pH étudiés.

pH <sub>équilibre</sub> (±0,2)	% sorption (±5)	$Q_{\text{globale}}$ (mJ)	$Q_{\text{sorption}}$ (mJ)	$n_{U(VI)}$ sorbé (x10 <sup>-8</sup> mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)
2,5	18	0,38 ± 0,03	-0,07 ± 0,03	7,8 ± 0,6	0,9 ± 0,4
3,0	25	0,80 ± 0,02	-0,06 ± 0,03	8,7 ± 0,9	0,7 ± 0,3
3,2	25	1,32 ± 0,60	0,12 ± 0,08	9,6 ± 1,0	-1,2 ± 0,5
3,5	26	2,3 ± 0,8	-0,09 ± 0,03	0,10 ± 0,01	0,9 ± 0,2

Les valeurs d'enthalpie obtenues pour l'ensemble des mesures (cf. Tableau 15) sont globalement positives et proches de zéro (réaction plutôt endothermique). Donc, pour les conditions expérimentales des mesures calorimétriques (pH ≤ 3,5), la réaction de sorption ne s'accompagne pas d'un échange de chaleur significative, les valeurs de chaleur mesurées se situant proche de l'incertitude expérimentale. D'après la simulation des sauts de sorption effectuée précédemment, pour la gamme de pH étudiée, la formation du complexe de surface ( $\equiv\text{ZrOH}$ ) $\text{UO}_2^{2+}$  (indépendante de la température) est majoritaire. Ce résultat confirme donc celui obtenu en utilisant la relation de van't Hoff.

Une variation d'enthalpie proche de zéro a été obtenue également par Finck [12] lors des mesures calorimétriques des chaleurs de sorption des ions uranyle sur  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ . Nous rappelons que la sorption du cation sur cette matrice n'était que peu influencée par la température. Un comportement similaire a été observé également au cours de cette étude: en bas du saut de sorption, la fixation du cation sur le solide n'est pas favorisée par une augmentation de la température. Par conséquent, la réaction de sorption des ions uranyle sur les sites  $\equiv\text{ZrO-}$  n'implique pas un échange de chaleur spécifique, ce qui a été révélé par cette étude et celle effectuée en utilisant la relation de van't Hoff. Cependant, ceci n'a pas pu être vérifié dans le cas de la fixation du cation sur les sites  $\equiv\text{PO-}$ , bien qu'une valeur de variation de l'enthalpie positive soit associée pour cette réaction (van't Hoff), confirmant le caractère endothermique de la réaction de sorption. Il n'a donc pas été possible de comparer cette valeur avec celle obtenue par des expériences de titrage microcalorimétrie.

Finck [12] a estimé l'enthalpie de sorption des ions  $\text{Eu(III)}$  sur  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  utilisant la méthode de titrage microcalorimétrique, la réaction de sorption étant favorisée avec l'augmentation de la température. Il obtient des valeurs d'enthalpie positive, confirmant le

caractère endothermique des réactions de sorption, qu'il attribue à la fixation du cation sur des sites zirconium ( $\equiv\text{ZrO-}$ ;  $7 \pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$ ) et phosphate ( $\equiv\text{PO-}$ ;  $14 \pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$ ). Simultanément, il a déterminé l'enthalpie pour les mêmes réactions en utilisant le modèle à capacitance constante. Il a trouvé des valeurs d'enthalpie plus grandes que celles déterminées par microcalorimétrie, valant  $39 \pm 3 \text{ kJmol}^{-1}$  et  $88 \pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$ , respectivement. Cette différence est attribuée à la mesure d'une chaleur globale, dont les différentes contributions peuvent être séparées difficilement, dans le cas des mesures calorimétriques.

En général, la détermination des enthalpies par mesure directe des chaleurs de réactions à l'interface solide/solution par la méthode microcalorimétrique a été que peu utilisée; ceci en raison des difficultés pour établir des conditions expérimentales permettant la discrimination des différentes contributions thermiques. De ce fait, diverses études publiées donnent souvent des valeurs d'enthalpie négatives. Pochard *et al* [23], ont mesuré la chaleur de sorption de  $\text{BaCl}_2$  et  $\text{CaCl}_2$  sur une hématite chargée négativement ( $\text{pH}=10,4$ ); les variations de l'enthalpie valant respectivement  $-9,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $-6,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cependant, ils suggèrent que les cations  $\text{Ba(II)}$  et  $\text{Ca(II)}$  forment des complexes de sphère interne par réactions endothermiques, bien que les valeurs mesurées indiquent des réactions exothermiques. L'explication proposée fait appel à une forte contribution exothermique de la co-adsorption d'ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{Cl}^-$ . Cao *et al* [24] ont utilisé la calorimétrie de flux pour étudier la sorption de divers cations sur une roche phosphatée: la sorption du zinc est endothermique ( $7,25 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) alors que celle du plomb ( $-19,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et du cuivre ( $-14,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) sont exothermiques.

Par ailleurs, la méthode microcalorimétrique a permis l'acquisition des valeurs d'enthalpie associées aux réactions de protonation et de déprotonation de la surface de divers oxydes [27 -31]. Dans ces cas, l'échange de chaleur des réactions impliquées (réactions acido-basiques) a été plus facilement séparé d'autres contributions thermiques. L'enthalpie de protonation et de déprotonation des sites de surface de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  a été déterminée au cours du premier chapitre.

Les expériences de microcalorimétrie nous ont permis de déterminer uniquement l'échange de chaleur associée à la formation du complexe  $(\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+}$ . La valeur de l'enthalpie déterminée à partir de la mesure de chaleur est proche de zéro, confirmant le caractère athermique de la réaction de sorption observée précédemment. D'après la

modélisation des sauts de sorption, les mécanismes de sorption impliqués montrent que la formation du complexe  $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2$  s'accompagne d'une libération de protons (donc une rupture des liaisons), ce qui produit un effet thermique plus important. Malheureusement, des contraintes expérimentales (mesures à des  $\text{pH} \leq 3,5$  afin d'éviter l'hydrolyse de l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$ ) nous ont empêché d'aller plus loin dans les mesures calorimétriques et de vérifier l'échange de chaleur lorsque ce type de complexe est formé.

## **CONCLUSION**

La variation de l'enthalpie associée à la sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  a été déterminée expérimentalement par deux différentes méthodes: (i) l'application de l'équation de van't Hoff en utilisant le modèle à capacitance constante, (ii) la mesure directe de la chaleur de réaction en utilisant la méthode de titrage microcalorimétrique.

Dans un premier temps, les constantes associées aux équilibres de sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  aux températures allant de  $25^\circ\text{C}$  à  $90^\circ\text{C}$  ont été déterminées par simulation des données expérimentales de sorption. Les équilibres de sorption impliquent la formation des complexes de surface :  $(\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+}$  et  $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2$ . La constante associée à la formation du complexe  $(\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+}$  n'évolue pas (réaction athermique), alors que celle du complexe  $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2$  augmente avec la température (réaction endothermique). La dépendance en température des constantes de sorption a servi ensuite pour la détermination de variations d'enthalpie par l'application de l'équation de van't Hoff. Une valeur de variation de l'enthalpie positive a été associée à la formation du complexe  $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2$ , confirmant le caractère endothermique de la réaction de sorption, alors que la formation du complexe  $(\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+}$  est athermique, favorisée entièrement par l'entropie de réaction. Ces résultats sont en bon accord avec l'évolution du saut de sorption en fonction de la température, observée au cours de l'étude macroscopique.

Dans un second temps, des expériences de microcalorimétrie ont été effectuées pour déterminer l'échange de chaleur liée à la sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . Les mesures de chaleur ont été effectuées uniquement à des  $\text{pH} \leq 3,5$  (début du saut de sorption). D'après la modélisation des sauts de sorption, dans ces conditions de pH, la formation du complexe  $(\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+}$  est favorisée. La chaleur mesurée expérimentalement au cours de la réaction de sorption est associée presque entièrement à la dilution du cation, donnant des



valeurs de l'enthalpie proches de zéro. Ce résultat est en bon accord avec celui déterminé par la relation de van't Hoff. Cependant, les difficultés pour retrouver des conditions optimales des mesures calorimétriques n'ont pas permis de vérifier l'échange de chaleur lorsque le complexe de surface  $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2$  est formé. En effet, la calorimétrie renseigne sur une chaleur globale de réaction, ne pouvant faire la différence entre la dilution du cation et sa sorption et dans ce cas particulier, de l'hydrolyse du cation. De plus, il faut tenir compte d'autres réactions accompagnant le processus de sorption comme la libération de protons, ce qui a été mis en évidence lors de la simulation des sauts de sorption. Enfin, toutes ces réactions impliquent des ruptures et des formations de liaison, c'est-à-dire une somme de réactions endothermiques et exothermiques.

Les valeurs de l'enthalpie obtenues par mesure directe des chaleurs de réactions dépendent des conditions expérimentales, alors que les valeurs obtenues par l'application de la relation de van't Hoff dépendent du modèle choisi pour décrire les mécanismes à l'interface solide/solution. Cependant, nous avons pu trouver un accord dans les résultats acquis par les deux méthodes, en ce qui concerne la formation du complexe de surface  $(\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+}$  (réaction athermique), en optimisant les conditions expérimentales dans le cas des mesures calorimétriques, ce qui n'a pas été possible pour la réaction de formation du complexe  $(\equiv\text{PO})\text{UO}_2$ .

## REFERENCES

---

- [1] Naghibi H., Tamura A., and Sturtevant, "Significant discrepancies between van't Hoff and calorimetric enthalpies", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **92(12)**, 1995, pp. 5597-5599.
- [2] Chaires J.B., "Possible origin of differences between van't Hoff and calorimetric enthalpy estimates", *Biophysical chemistry*, **64**, No. 1-3, 1997, pp. 15-24.
- [3] Horn J.R., Russell D., Lewis E.A., Murphy K.P., "Van't Hoff and calorimetric enthalpies from isothermal titration calorimetry: are there significant discrepancies?", *Biochemistry*, **40(6)**, 2001, pp.1774-1778.
- [4] Liu Y. and Sturtevant M., "Significant discrepancies between van't Hoff and calorimetric enthalpies", *Protein Sciences*, **4**, 1995, pp. 2559-2661.
- [5] Mizoue L.S., Tellinhuisen J., "Calorimetric vs. van't Hoff binding enthalpies from isothermal titration calorimetry : Ba[2][+]-crown ether complexation", *Biophysical chemistry*, **110**, No. 1-2, 2004, pp. 15-23.
- [6] Tellinhuisen J., "Van't Hoff analyse of K(T): How good...or bad," *Biophysical chemistry*, **120**, 2006, pp. 114-120.
- [7] Rodda D.P., Johnson B.B. and Wells J.D., "Modelling the Effect of Temperature on Adsorption of Lead(II) and Zinc(II) on Goethite at Constant pH", *Journal of Colloid and Interface Science*, **184**, 1996, pp.365-377.
- [8] Angove M.J., Johnson B.B., Wells J.D., "The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on Kaolinite", *Journal of colloid and interface science*, **204**, No. 1, 1998, pp. 93-203.
- [9] Ridley M.K., Machesky M.L., Wesolowski, D.J., and Palmer D.A., "Surface complexation of Neodymium at the rutile-water interface: A potentiometric and modelling study in NaCl media to 250°C", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 2005, pp. 3-81.
- [10] Ridley M.K., Machesky M.L., Wesolowski, D.J., and Palmer D.A., "Modelling the surface complexation of calcium at the rutile-water interface to 250°C", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 2004, pp. 239-251.
- [11] Karasyova O.N., Ivanova L.I., Lakshtanov L.Z. and Lövgren L., "Strontium Sorption on Hematite at Elevated Temperatures", *Journal of Colloid and Interface Science*, **220**, 1999, pp.419-428.

- 
- [12] Finck N., “Effets de la temperature sur les mécanismes d’interaction entre les ions europium (III) et uranyle le diphosphate de zirconium”, Thèse Université Paris XI Orsay, 2006.
- [13] Echeverria J.C., Churio E., Garrido J.J., “Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite”, *Colloid and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects*, **218**, 2003, pp. 175-187.
- [14] Echeverria J.C., Zarranz I., Estella J., Garrido J.J., “Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of lead on illite”, *Applied clay science*, **30**, 2005, pp. 103-115.
- [15] Tertre E., Berger G., Castet S., Loubet M., Giffaut E., “Experimental sorption of Ni<sup>2+</sup> Cs<sup>+</sup> and Ln<sup>3+</sup> onto montmorillinite up to 150°C”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69** (21), 2005, pp. 4937-4948.
- [16] Angove M.J., Johnson B.B., Wells J.D., “The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on Goethite”, *Journal of colloid and interface science*, **211**, No. 2, 1999, pp. 281-290.
- [17] Pivovarov S., “Adsorption of Cadmium onto Hematite: Temperature Dependence”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **234**, 2001, pp.1-8.
- [18] Mellah A., Chegrouche S., Barkat M., “The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **296**, 2006, pp.434-441.
- [19] Sahu B.B., Mishra K., and Parida K., “Cation Exchange and Sorption Properties of TIN(IV) Phosphate”, *Journal of colloid and interface science*, **225**, 2000, pp. 511-519.
- [20] Sahu B.B., and Parida K., “Cation Exchange and Sorption Properties of Crystalline  $\alpha$ -Titanium(IV) Phosphate”, *Journal of colloid and interface science*, **248**, 2002, pp. 221-230.
- [21] Parida K., Sahu B.B., and Das D.P., “A comparative study on the textural characterization: cation-exchange and sorption properties of crystalline  $\alpha$ -zirconium(IV), tin(IV), and titanium(IV) phosphates”, *Journal of colloid and interface science*, **270**, 2004, pp. 436-445.
- [22] Kosmulski, “Standar Enthalpies of Adsorption of Di- and Trivalent Cations on Alumina”, *Journal of colloid and interface science*, **192**, 1997, pp. 215-227.

- 
- [23] Pochard I., Denoyel R., Couchot P., and Foissy A., "Adsorption of Barium and Calcium Chloride onto Negatively Charged  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, **255**, 2002, pp.27-35.
- [24] Cao X., Ma L. Q., Rhue D.R., Appel Ch.S., "Mechanism of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock", *Environmental Pollution*, **131**, 2004, pp. 435-444.
- [25] Denoyel R., "In situ methods for studying adsorbed phases at the solid/liquid interface: microcalorimetry and ellipsometry", *C.R. Geosciences*, **334**, 2002, pp. 689-702.
- [26] Douillard J.-M., Malandrini H., "Récents développements liés à l'enthalpie d'immersion", *C.R. Académie de Sciences de Paris*, t.2, série II c, 1999, p.p.1-18.
- [27] Tombácz E., Szekeres M., and Klumpp E., "Interfacial Acide-Base Reactions of Aluminum Oxide Dispersed in Aqueous Electrolyte Solutions, 2. Calorimetric Study on Ionization of Surface Sites", *Langmuir*, **17**, 2001, pp. 1420-1425.
- [28] Machesky M.L. and Jacobs P.F., "Titration calorimetric of aqueous alumina suspensions. Part I. Results and comparison with similar studies", *Colloid and Surfaces*, **53**, 1991, pp. 297-314.
- [29] Machesky M.L. and Jacobs P.F., "Titration calorimetric of aqueous alumina suspensions. Part II. Discussion of enthalpy changes with pH and ionic strength", *Colloid and Surfaces*, **53**, 1991, pp. 315-327.
- [30] Kallay N., Preocanin T., Zalac S., Lewandowski H., "Electrostatic Contribution to the Enthalpy of Charging at Hematite/Electrolyte Interface", *Journal of Colloid and Interface Science*, **211**, 1999, pp. 401-407.
- [31] Kallay N., et al, "Enthalpy of interfacial reactions at TiO<sub>2</sub> aqueous interface", *Colloid and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **230**, 2004, pp. 3-11.



# ***CONCLUSION***

## ***GENERALE***



## CONCLUSION GENERALE

Le but de cette thèse était l'étude de l'effet de la température sur les mécanismes d'interaction entre l'ion uranyle et  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , afin d'obtenir des données thermodynamiques permettant la compréhension des phénomènes de sorption à plus hautes températures. La démarche a consisté en la caractérisation des propriétés de réactivité de surface du matériau, suivie d'une étude de rétention du cation en utilisant une approche classique : à la fois macroscopique et structurale, pour mettre en évidence les équilibres de sorption mis en jeu. Ces études ont été menées aux températures de 25°C, 50°C, 75°C et 90°C. La modélisation des données expérimentales a servi alors pour obtenir les constantes de sorption permettant la détermination de valeurs de variation d'enthalpie de réaction, lesquelles ont été confrontées à celles acquises par la mesure directe de la chaleur de réaction par microcalorimétrie.

La première partie du travail a été consacrée à la préparation et à la caractérisation physico-chimique du matériau afin de s'assurer de sa pureté, ce qui est fondamental pour l'étude des propriétés de la surface. Cette première caractérisation du matériau a nécessité une étude XPS de la surface qui a mis en évidence la nature ( $\equiv\text{ZrO-}$  et  $\equiv\text{PO-}$ ) et la proportion relative des sites de surface réactifs dans le solide. Dans la deuxième partie, l'acquisition de courbes de titrages potentiométriques en fonction de la température a été obtenue pour déterminer les propriétés intrinsèques du matériau permettant, d'une part la détermination de la densité de sites de surface, paramètre important dans la définition des conditions expérimentales de sorption, d'autre part, au travers de la modélisation des données expérimentales en utilisant le modèle à capacitance constante, d'avoir accès aux constantes d'acidité de surface. Ainsi, la constante associée à la « protonation » de sites de surface n'évolue pas avec l'augmentation de la température alors que celle de déprotonation augmente. La variation des constantes d'acidité de surface avec la température induit la diminution légère du point de charge nulle. La dépendance en température de ces constantes a permis alors de déterminer les paramètres thermodynamiques associés aux réactions acido-basiques de la surface par l'application de la relation de van't Hoff.

L'acquisition de sauts de sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  à températures allant de 25°C à 90°C, a été effectuée au cours du deuxième chapitre. La comparaison des sauts de sorption a montré que la sorption du cation était favorisée par l'augmentation de la température révélant un caractère endothermique de la réaction de sorption. La caractérisation



des complexes de surface a été effectuée principalement par spectroscopie laser à résolution temporelle (SLRT). Cette technique a permis d'effectuer des mesures en température, grâce à l'adaptation d'un four, sur des échantillons secs et *in situ* permettant ainsi une approche réelle des conditions expérimentales de sorption à l'interface solide/solution. Deux complexes caractérisant les ions uranyle sorbés en surface ont été révélés par cette technique et la nature de ces complexes n'évolue pas avec le pH (donc pas d'influence de la spéciation du cation en solution) ni avec la température. La comparaison des résultats avec ceux de références rapportées dans la littérature montre la formation des complexes de surface suivants :  $\text{UO}_2^{2+}/\equiv\text{ZrO}-$  et  $\text{UO}_2^{2+}/\equiv\text{PO}-$ . Par ailleurs, la spectroscopie EXAFS a révélé la formation de complexes de sphère interne, mononucléaires et bidentate. De cette manière, l'ensemble de ces résultats obtenus par les différentes techniques spectroscopiques a mis en évidence la nature des mécanismes de sorption.

L'approche thermodynamique de la réaction de sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  a été menée lors du troisième chapitre. Dans un premier temps, la modélisation de sauts de sorption contrainte par les données des propriétés intrinsèques de la surface (concentration totale de sites, constantes acido-basiques...), et par celles issues de l'étude structurale, en utilisant le modèle à capacitance constante, a permis d'accéder aux valeurs des constantes de sorption. Les équilibres de sorption définis ont mis en évidence la formation des complexes :  $(\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+}$  et  $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2$ . La constante de formation pour le premier des complexes n'évolue pas avec la température, alors que celle du deuxième augmente confirmant l'observation macroscopique. La dépendance en température des constantes de sorption a permis alors de déterminer les valeurs de variation d'enthalpie associées à la sorption du cation par l'application de la relation de van't Hoff. Une valeur d'enthalpie positive a été associée au complexe de surface  $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2$ , confirmant le caractère endothermique de la réaction de sorption, alors que la formation du complexe  $(\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+}$  était une réaction athermique favorisée par l'entropie. Ce dernier résultat a été comparé à celui obtenu expérimentalement par titrages microcalorimétriques effectués à 25°C. Un accord entre les deux méthodes a été observé : une valeur d'enthalpie nulle pour la réaction de sorption. L'enthalpie associée à la formation du complexe phosphate n'a pu être déterminée expérimentalement par cette deuxième méthode, en raison de la complexité du système (différentes contributions thermiques à la fois).

L'étude thermodynamique présentée dans ce travail a été basée principalement sur la détermination des variations d'enthalpie associées à la sorption des ions uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . Ainsi, la principale contribution de cette étude a été l'apport de données thermodynamiques pouvant être comparées avec celles d'autres études, ou encore l'extrapolation des données à plus hautes températures. Cependant, la caractérisation thermodynamique des phénomènes de sorption est complexe. La relation de van't Hoff nécessite l'utilisation d'un modèle (ici le modèle à capacitance constante) permettant la détermination des constantes d'équilibre associées aux réactions de sorption à l'interface solide/solution, dont l'information structurale des complexes de surface est indispensable pour la définition des mécanismes d'équilibre. L'application de la méthode calorimétrique pour l'acquisition des valeurs d'enthalpie n'est pas toujours possible, comme cela a été vu dans ce travail. Les expériences de microcalorimétrie renseignant sur une somme de chaleurs de réaction, des conditions expérimentales permettant la discrimination des chaleurs de sorption d'autres phénomènes thermiques, sont nécessaires. Les contraintes expérimentales des mesures calorimétriques pourraient être surmontées avec la mesure de chaleurs des différentes contributions thermiques, permettant de cette manière l'acquisition de valeurs d'enthalpie pouvant être comparables par les deux méthodes.

Par ailleurs, la détermination de valeurs d'enthalpie des réactions de protonation et déprotonation de la surface par la méthode microcalorimétrique pourrait être envisagée. Les réactions acido-basiques impliquées seraient ainsi suivies par des titrages calorimétriques, ce qui permettrait de valider la relation de van't Hoff appliquée au cours de cette thèse.

D'autres paramètres importants dans l'étude de phénomènes de sorption sont aussi à considérer. La détermination expérimentale de la valeur de la capacité de la double couche électrique permettrait de contraindre le code de calcul. Dans ce but, des mesures d'impédance pourraient être envisagées. Par ailleurs, la connaissance de la valeur du pH à l'interface solide/solution peut conduire à une meilleure compréhension des réactions de sorption à l'interface.

Vu les limites de l'application de la technique XPS pour la caractérisation de complexes de surface engageant l'ion uranyle, d'autres techniques spectroscopiques permettant la corrélation des résultats, doivent être envisagées. En revanche, la technique XPS peut apporter des informations importantes concernant la surface du matériau, comme la caractérisation des sites de surface. De plus, l'information acquise par cette technique couplée

avec celle de la technique de Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflexion Diffuse (DRIFT), donnant des informations sur les groupements hydroxyle, permettra une caractérisation plus complète de la surface, préalable à la sorption des cations. Finalement, d'autres techniques pourront être employées pour la caractérisation de complexes de surface, telles que la Spectroscopie de Génération de Seconde Harmonique (GSH) et la Microscopie à Force Atomique (AFM).

# ***ANNEXES***



## ANNEXE A

### DESCRIPTION AUTOCLAVE

La Figure 25 présente un schéma de l'autoclave utilisé pour les expériences de titrage potentiométrique en température décrits dans le chapitre I. Cet autoclave [1] est composé de deux parties. La partie haute comporte un bol en Téflon (1) dans lequel la suspension à étudier est introduite (2) et où le pH est mesuré (3). Au centre de ce bol, une tige en téflon (4) coulisse et permet, suivant la position qu'elle occupe, de bloquer ou de laisser passer la suspension. Lorsque la tige est bloquée en position haute, le bol en Téflon est fermé hermétiquement. Au début des manipulations, cette configuration est mise en place, ce qui permet de chauffer la suspension jusqu'à la température d'étude en l'agitant et en mesurant le pH (électrode de pH à électrolyte solide et à double jonction Téflon Fisher-Bioblock N54535). L'admission d'une suppression d'argon dans la partie haute de l'autoclave fait descendre la tige qui libère un espace suffisant pour que la suspension vienne au contact d'un filtre (5) (Whatman, acétate de cellulose,  $d = 25\text{mm}$ , porosité =  $0,2\mu\text{m}$ ) posé sur une grille (6) qui fait la jonction entre les parties haute et basse de la cellule. Le solide est retenu sur le filtre alors que le liquide passe en partie basse en étant refroidi par un réfrigérant à air (7). L'équilibre entre les parties haute et basse est obtenu lorsque la filtration est terminée. Une vanne (8) en partie basse permet de récupérer le filtrat qui est poussé par la suppression d'argon qui occupe maintenant tout l'autoclave. La récupération du solide se fait lors du démontage de l'autoclave pour nettoyage.

L'agitation de la suspension dans l'autoclave est assurée par un mécanisme d'agitation circulaire situé au niveau de la base supportant l'autoclave.

La température à l'intérieur de l'autoclave est imposée par un collier chauffant entourant la partie haute. Le thermocouple permettant de mesurer la température est situé au niveau du filtre et commande un système de régulation PID (Proportionnel, Intégré, Dérivé).

Le chauffage de la suspension conduit à une élévation de la pression (à la pression de vapeur saturante) puisque les solutions sont enfermées hermétiquement. L'évaporation des solutions est évitée lors de la filtration qui ne se fait plus par dépression en partie basse du montage mais par suppression en partie haute. L'appareil utilisé permet d'atteindre des conditions de température et de pressions supérieures à  $200^{\circ}\text{C}$  et 10 bars respectivement, mais les filtres utilisés, identiques à ceux du banc classique, imposent ces limites.

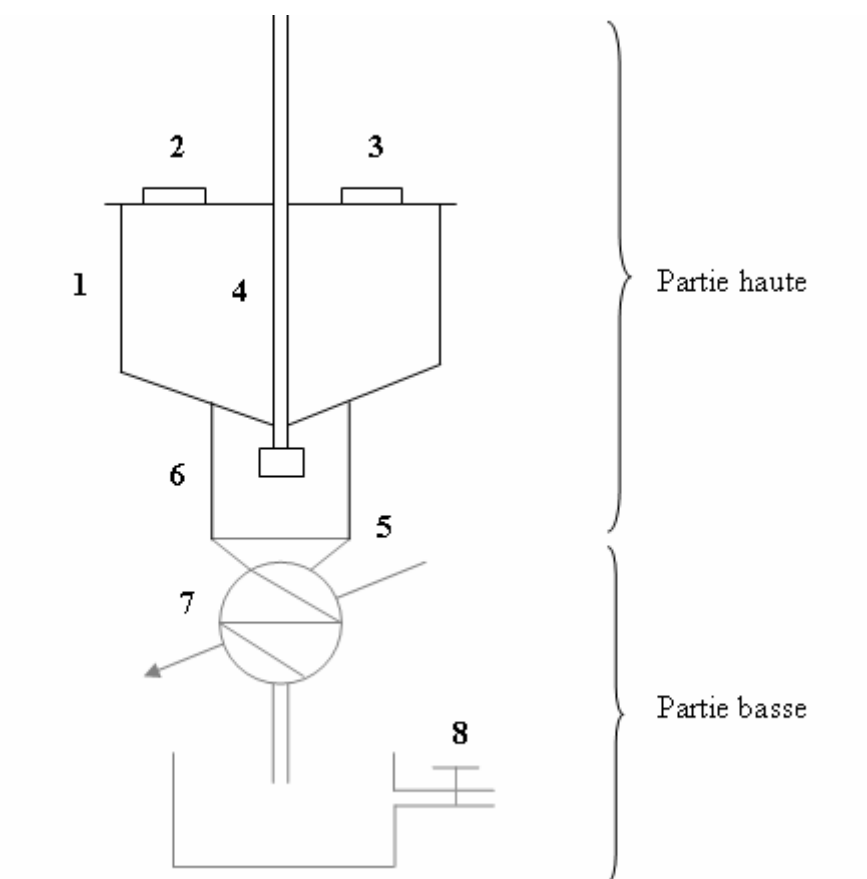


Figure 25. Schéma de l'autoclave à haute température

## ANNEXE B

### TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

#### 1.1. SPECTROSCOPIE LASER A RESOLUTION TEMPORELLE (SLRT)

La désexcitation d'un système lors de son retour à l'état fondamental va s'accompagner de l'émission de photons, c'est le phénomène de fluorescence. Le temps de vie d'un niveau émetteur d'un ion excité est donné par la somme des inverses des temps de vie radiatif  $\tau_R$  et non radiatif  $\tau_{NR}$  et il est aussi inversement proportionnel à la somme des probabilités des transitions radiatives  $W_R$  et non radiatives  $W_{NR}$ .

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} = W_R + W_{NR} \quad \text{Equation 31}$$

Le temps de vie radiatif d'un niveau émetteur donné est égal à l'inverse de la somme des probabilités correspondant aux transitions radiatives spontanées de ce niveau vers des niveaux d'énergie inférieures. Le processus de désexcitation non radiative quant à lui se produit préférentiellement lorsque la différence d'énergie entre le niveau émetteur et le niveau immédiatement en dessous est faible. D'autres facteurs peuvent également intervenir comme l'énergie des phonons mis en jeu et la température. Ainsi, plus l'édifice environnant l'ion luminescent sera rigide et plus la proportion des transitions non radiatives sera faible. C'est pourquoi les temps de vie observés pour les espèces en solution sont plus courts que ceux obtenus dans des composés cristallins.

Le dispositif expérimental employé dans cette étude consiste en une source d'excitation composée d'un laser Nd - YAG (impulsion de 7 ns) et d'un laser accordable OPO Panther Continuum, ce qui nous a permis de choisir une longueur d'onde d'excitation 430 nm pour nos expériences (cf. Figure 26). L'enregistrement du signal est réalisé par un spectrophotomètre (Spectra-Pro-300, Acton Research Corporation), équipé d'un réseau gravé de 600 traits/mm. Il est équipé d'une tourelle permettant d'utiliser trois réseaux différents : 150, 600 et 1200 traits.mm<sup>-1</sup>. Le signal optique peut être détecté de 200 nm à 2000 nm avec une caméra CCD (Princeton Instruments). Les mesures de déclin de fluorescence sont réalisées avec un générateur d'impulsion PG-200 (Princeton Instruments) couplé à la caméra CCD (ouverture temporelle de 2  $\mu$ s). Lors des mesures SLRT en température, un four placé



sur le trajet optique du faisceau laser et contenant l'échantillon a été installé. La température du four est maintenue constante au moyen d'une alimentation de type PID (Proportionnel, Intégré, Dérivé). La Figure 26 montre le schéma du dispositif expérimental avec l'addition du four.

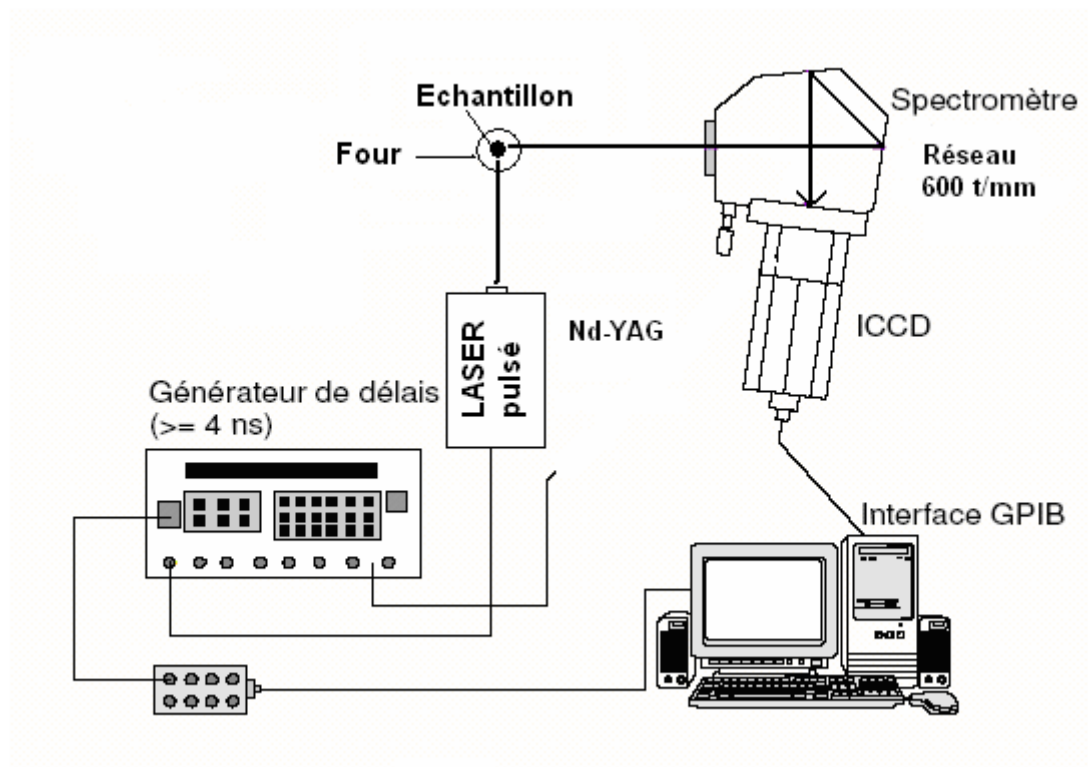


Figure 26. Dispositif expérimental de spectrofluorimétrie laser avec le placement du four pour les mesures en température.

## 1.2. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X (XPS)

La Spectroscopie de Photoelectrons X (XPS) est basée sur l'effet photoélectrique. Le principe réside dans l'interaction de la matière avec un photon X qui disparaît en donnant naissance à un électron, appelé photoélectron.

L'échantillon à analyser est irradié par des photons X dont l'énergie dépend de l'anticathode utilisée. Cette énergie va être entièrement dissipée par interactions inélastiques dans la matière, ce qui va provoquer l'éjection d'un certain nombre d'électrons des atomes constitutifs de l'échantillon. Si l'on note  $h\nu$  l'énergie des photons incidents,  $E_L$  l'énergie de liaison des électrons arrachés et  $E_C$  l'énergie des photoélectrons, le principe de conservation de l'énergie implique la relation suivante :

$$h\nu = E_L + E_C$$

Equation 32

Les spectromètres d'électrons permettent de compter le nombre  $N$  de particules tombant sur la fente d'entrée d'un dispositif d'analyse avec une énergie  $E_C$ . Dans le cas de solides non totalement conducteurs (ce qui est le cas pour notre étude), l'émission d'électrons va se traduire par l'apparition d'une charge électrique positive stationnaire à la surface de l'échantillon, et un potentiel va donc se développer entre l'analyseur et l'échantillon. Cette charge va diminuer l'énergie cinétique qui est ensuite traduite en énergie de liaison : ( $E_L = h\nu - E_C$ ). Tous les électrons vont alors voir leur énergie de liaison augmenter fictivement de quelques électrons volts. Ce phénomène est appelé « effet de charge ». Il convient donc, dans ce cas, de calibrer les spectres obtenus par rapport à des pics dont l'énergie est parfaitement connue (cas du pic C1s du carbone de contamination situé à 284,6 eV).

Les pics photoélectriques relèvent directement de la structure électronique de l'atome ionisé. Ces pics présentent une certaine largeur énergétique et sont généralement caractérisés par leur largeur à mi-hauteur qui dépend de la largeur intrinsèque du niveau de cœur, de la largeur de la raie excitatrice ainsi que de la résolution en énergie de l'ensemble du système d'analyse.

Le spectromètre d'électrons utilisé est constitué de deux enceintes en acier inoxydable maintenues sous atmosphère ultravide, et d'un groupe de pompage assurant un vide limite, inférieur à  $10^{-9}$  mbar. Les échantillons sont déposés sur une bande autocollante conductrice en cuivre avant d'être fixés sur la canne porte échantillon (cf. Figure 27). Cette dernière est alors introduite successivement dans la chambre de préparation puis dans la chambre d'analyse. Les analyses XPS ont été effectuées sur un appareil VG Instruments 220i XL. L'analyse est réalisée en utilisant une source monochromatique obtenue avec la raie  $K_{\alpha 1}$  de l'aluminium (1486,6 eV) dont la puissance est de 300 W. Le diamètre de la source X est de  $1 \text{ mm}^2$ . Dans nos expériences, la pression dans la chambre d'analyse était voisine de  $10^{-9}$  Torr. La résolution en énergie de ce système est de 0,3 eV pour les spectres de région et de 1,0 eV pour les spectres généraux.

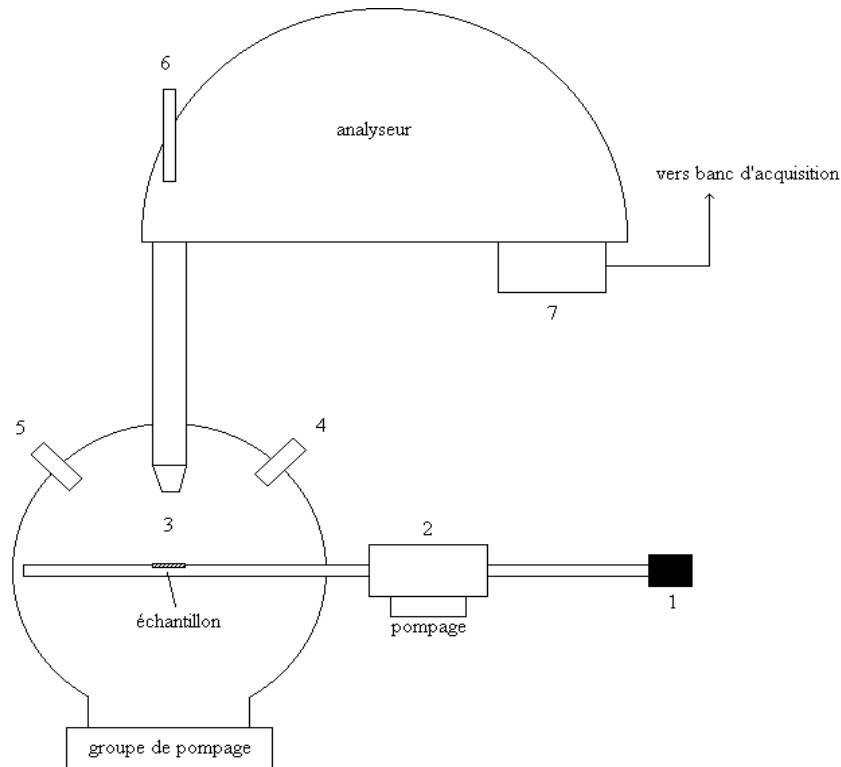


Figure 27. Schéma de principe du dispositif expérimental XPS. Canne porte échantillon (1), chambre de préparation (2), chambre d'analyse (3), canon à ions (4), source de rayons X (5), caméra (6) et analyseur + multiplicateur d'électrons (7).

### 1.3. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X (EXAFS)

Cette technique, comme la précédente, repose sur les phénomènes d'interaction photons X-matière, mais dans le cas de la technique EXAFS, on suit l'évolution de l'absorption en fonction de l'énergie du rayonnement incident.

Quand un faisceau étroit de rayons X traverse un matériau d'épaisseur  $x$ , il s'ensuit qu'une seule partie de l'intensité sera récupérée après passage dans le matériau selon la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \cdot e^{(-\mu x)} \quad \text{Equation 33}$$

où  $I$  et  $I_0$  représentent les intensités du rayonnement après et avant la traversée de l'échantillon respectivement, et  $\mu$  le coefficient d'absorption du matériau considéré. Ce coefficient est une

fonction de l'énergie des rayons X incidents et se calcule à partir des intensités mesurées des faisceaux incidents et transmis.

Sur la Figure 28 est représentée l'allure classique du spectre correspondant au seuil  $L_{III}$  de l'uranium, obtenu en traçant la variation du coefficient d'absorption  $\mu$  en fonction de l'énergie du rayonnement incident.

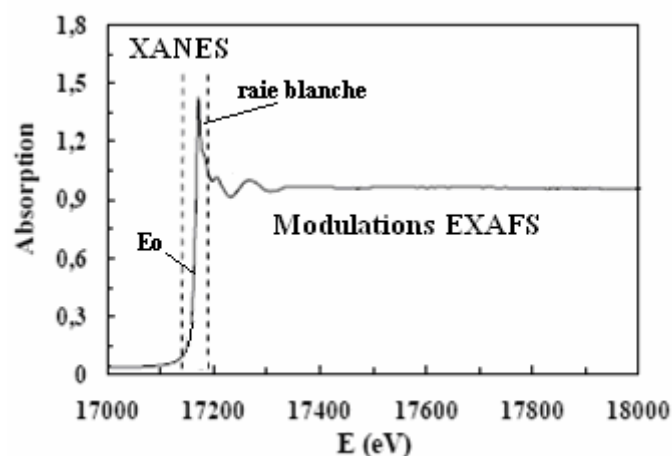


Figure 28. Spectre d'absorption X au seuil  $L_{III}$  de l'uranium (d'énergie notée  $E_0$  et égale à 17166 eV).

Selon l'énergie du photon incident, différents processus physiques conduisent à différentes structures du spectre d'absorption X :

Pour  $E < E_0$ , l'énergie du photon incident est inférieure à l'énergie de liaison ( $E_0$ ) de l'électron de cœur considéré (électron  $2p_{3/2}$  de l'uranium). La transition d'un électron à partir du niveau de cœur  $2p_{3/2}$  de l'uranium n'est pas possible, il n'y a pas d'absorption. Le coefficient d'absorption provient alors des autres couches électroniques de l'atome ou des autres éléments constitutifs de l'échantillon. Si l'énergie du photon est suffisamment éloignée de toutes les énergies caractéristiques des différents éléments présents dans l'échantillon, le coefficient d'absorption décroît alors de façon monotone avec l'énergie  $E$ . C'est le domaine dit de *pré-seuil*.

Pour  $E \approx E_0$  le coefficient d'absorption augmente brutalement, c'est le seuil d'absorption. Quand l'énergie du rayonnement incident est légèrement supérieure à  $E_0$ , l'atome absorbeur passe dans un état ionisé et l'électron  $1s$  va sonder les premiers états vides du continuum. Les modulations du coefficient d'absorption pendant et juste après seuil sont

donc très dépendants de la structure électronique de l'atome considéré, elles sont de plus très difficiles à interpréter. Ce domaine du spectre d'absorption, qui s'étend de quelques eV en dessous du seuil à environ 50 eV au-delà du seuil, constitue le spectre XANES (X-Ray Absorption Near-Edge Structure).

Dans un domaine allant de 150 eV à environ 1000 eV au-delà du seuil ( $E > E_0$ ) s'étend le spectre EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Le photoélectron a alors une énergie cinétique  $E_c$  élevée, sa durée de vie est plus faible et le processus de diffusion simple est majoritaire. Le photoélectron est alors rétrodiffusé par les premiers voisins de l'atome par le rayonnement X incident et les nuages électroniques des atomes environnants. Ce sont ces interférences qui se traduisent sur le spectre d'absorption par la présence d'oscillations qui s'étendent sur environ 1000 eV après le seuil d'absorption. Ces oscillations amorties se superposent à un coefficient d'absorption moyen globalement décroissant.

Les paramètres EXAFS peuvent être classés en deux familles :

- (i) Les paramètres électroniques : facteur de réduction dû aux effets multiélectroniques ( $S_0^2$ ); amplitude de rétrodiffusion effective  $|f_{eff}(\theta, k, R)| = |f(\theta, k, R)| e^{i\phi_{eff}}$  ; phase associée à un chemin de longueur  $R$  ( $\Phi_{eff}$ ) ; phase de l'atome absorbeur ( $\delta_c$ ) ; libre parcours moyen du photoélectron ( $\lambda(k)$ ).
- (ii) Les paramètres structuraux : longueur du parcours suivi par l'électron entre atomes émetteurs et rétrodiffuseurs « chemin » ( $R$ ), nombre de chemins de longueur  $R$  (nombre d'atomes rétrodiffuseurs identiques à la distance  $R$  de l'atome absorbeur) ( $N_R$ ) ; désordres statistique et thermique (Debye-Waller) associés au chemin  $R$  ( $\sigma$ ).

## ANNEXE C

### DESCRIPTION DU MICROCALORIMETRE

L'étude de l'enthalpie de réaction est possible de manière directe par calorimétrie. En effet, cette technique permet de mesurer les chaleurs dégagées ou absorbées par le milieu lors d'un processus chimique (dilution, complexation, dissolution, *etc.*). L'intensité du phénomène est liée à l'enthalpie molaire des réactions d'équilibre et au degré d'avancement.

Les mesures de chaleur de réaction ont été réalisées dans un microcalorimètre TAM (Thermal Activity Monitor) L221. Cet appareil est constitué d'un bain d'eau thermostaté à 25°C. La température du bain est stabilisée par un premier cryo-thermostat externe, puis l'ajustement fin de la température est réalisé par deux résistances situées dans le bain. La température est stable à  $\pm 2.10^{-4}$  °C sur 8 heures (cf. schéma Figure 30).

Quatre unités calorimétriques constituent le bain. Ces unités peuvent accueillir la cellule de titrage qui permet l'introduction de réactifs en cours de mesure. On dispose de deux unités pour cellules de 2 ou 4 mL et de deux unités pour cellules de 20 mL. Chaque unité est constituée de deux puits, l'un étant le puits de mesure, l'autre étant le puits de référence. Chacun des puits est équipé d'un système de détection de chaleur par thermocouple. Dans le puits de mesure, on introduit la cellule de réaction et, dans l'autre, un système similaire dans lequel aucune réaction n'aura lieu. Lors d'une expérience, on mesure la différence de dégagement de chaleur entre les deux puits pour obtenir la chaleur réellement dégagée par la réaction.

Les cellules de réaction sont introduites à l'aide d'une canne de titrage (cf. Figure 29), conçue pour que la cellule soit le plus parfaitement isolée thermiquement de l'extérieur et ainsi garantir une température stable. L'introduction progressive de la cellule nécessite 20 à 30 minutes.

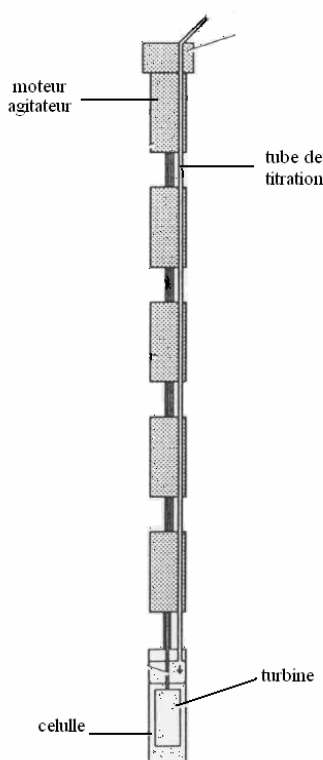
La solution à diluer est placée dans une seringue de 250  $\mu$ L terminée par une canule qui rejoint la cellule via la canne de titrage (cf. Figure 29). Le réactif de la seringue est distribué par une pompe dont les pas d'ajout minimal sont de 1  $\mu$ L au minimum. Le système est conçu pour permettre une agitation dans la cellule de mesure.

En microcalorimétrie, l'agitation de la zone de réaction est une opération délicate. Souvent l'agitation avec une simple tige légèrement coudée (appelée cuillère) est plus efficace que la traditionnelle hélice. Il existe aussi des turbines (le type d'agitateur employé dans ce

travail) qui sont recommandées en présence de suspensions. Cependant, la zone qui se trouve au dessus de la turbine est très peu agitée. Pour pallier cet inconvénient, une petite hélice peut être positionnée au dessus de la turbine. De manière générale, les agitations donnent lieu à l'apparition de puissances thermiques constantes et faibles (de 1 à 3  $\mu\text{W}$ ).

La calibration est une étape délicate et doit être réalisée avec un soin particulier en utilisant deux protocoles : une calibration statique consistant à dissiper une chaleur connue et constante au niveau de la zone de mesure permettant, après calibration, de lire la valeur de la puissance thermique échangée en microwatt, et une calibration dynamique réalisée avant chaque injection, permettant de « redresser » le signal brut rendu par les détecteurs pour obtenir la chaleur réellement échangée.

L'appareil est entièrement piloté par le programme informatique DIGITAM qui permet de contrôler les expérimentations, de visualiser les dégagements de chaleur et de calibrer l'appareil.



*Figure 29. Canne de titrage équipée d'une cellule de mesure de 4 mL et d'un moteur permettant l'agitation du milieu réactionnel au moyen d'une turbine.*

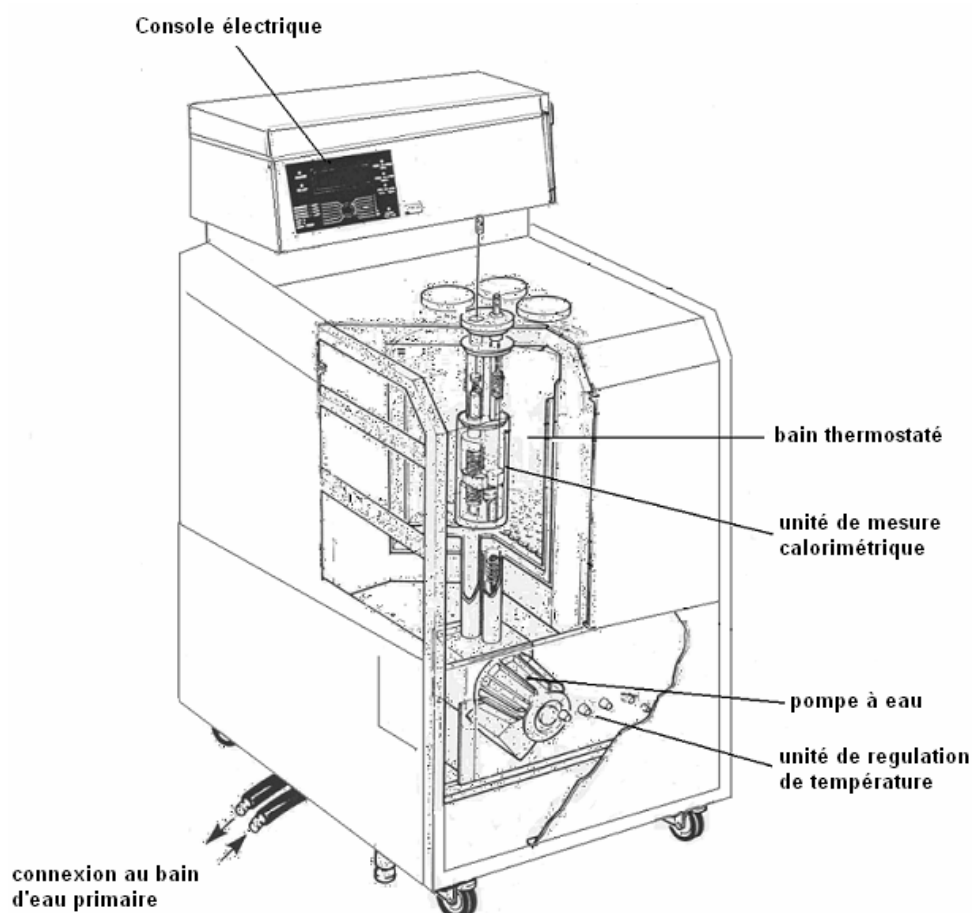


Figure 30. Vue générale du microcalorimètre TAM (Thermal Activity Monitor). Celui-ci comprend un bain thermostaté et sa connexion vers le bain principal, le puits et le dispositif de mesure de chaleur et un tableau de contrôle des paramètres.

## REFERENCES

- [1] Eglizaud N., "Etude de phénomènes de sorption à haute température" : cas de l'euporium sur la zircone, Projet de fin d'études, CPE Lyon, ENSCP, EDF, 2003.
- [2] Briggs D. and Seah M.P., "Practical Surface Analysis: Vol. 1-Augur and X-ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley & Sons, England 1996.
- [3] Michalowicz A., "Méthodes et programmes d'analyse des spectres d'absorption des rayons X (EXAFS). Application à l'étude de l'ordre local et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques", Thèse Université du Val-de Marne, 1990.
- [4] Flandin J.L., "Approche calorimétrique de la complexation et de l'extraction des lanthanides par les malonamides", Thèse, Université Blaise Pascal, 2000.





## RESUME

Dans le cadre des études sur le stockage de colis de déchets nucléaires, l'effet de la température sur les propriétés de rétention de l'ion uranyle sur  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  a été étudié en milieu  $\text{NaClO}_4$  0,1 M. Dans un premier temps, l'effet de la température sur les propriétés acido-basiques de la surface (point de charge nulle, constantes d'acidité) a été suivi. Des expériences en réacteurs fermés ont été effectuées à des températures allant de 25°C à 90°C : la sorption des ions uranyle est favorisée avec l'augmentation de la température indiquant un processus de sorption de nature endothermique. La caractérisation structurale des complexes de surface a été effectuée à l'aide des techniques spectroscopiques SLRT et EXAFS. Les mesures SLRT en fonction de la température montrent la présence de deux complexes de surface différents. La nature de ces complexes ne se modifie pas avec le pH (3-5) ni la température (25°C-90°C). Par ailleurs, la spectroscopie EXAFS a mis en évidence la formation de complexes de sphère interne, bidentates. L'information structurale a été ensuite utilisée pour la modélisation des sauts de sorption. Pour le calcul des constantes de sorption, un modèle à capacitance constante a été utilisé. Les équilibres de sorption modélisés ont révélé la formation des complexes de sorption :  $(\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+}$  et  $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2$ . La dépendance en température des constantes de sorption a été ensuite utilisée pour déterminer les grandeurs thermodynamiques associées ( $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) par l'application de l'équation de van't Hoff. La variation d'enthalpie de formation du complexe  $(\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+}$  est nulle, alors que celle du complexe  $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2$  est positive (55 kJ/mol), confirmant le caractère endothermique de la réaction de sorption. La validité de cette loi a été vérifiée en réalisant la mesure directe de la chaleur de sorption par microcalorimétrie.

## ABSTRACT

Uranium sorption onto  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  has been studied between 298 K and 363 K, in 0.1M  $\text{NaClO}_4$  medium. Potentiometric titrations were realized to determine temperature dependency of the acid-base properties ( $\text{pH}_{\text{pcn}}$ , acidity constants). Classical batch experiments were performed at different temperatures. The sorption experiments revealed that the uranium sorption onto  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  is favoured with the temperature. Structural characterization of the surface complexes was performed by both Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence (TRLIF) and EXAFS spectroscopy. The TRLIF measurements vs. temperature revealed two uranyl surface complexes. No influence of the temperature onto the nature surface complex was observed. The EXAFS analysis showed a splitting of the equatorial oxygen atoms in two shells, corresponding to uranyl bidentate, inner-sphere complexes. The obtained structural uranyl surface complex information was used to simulate (using a constant capacitance model) the sorption edges. The proposed complexes equilibrium model consists of the following surface complexes:  $(\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+}$  and  $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2$ . Besides the stability constants for the surface complexes, the thermodynamic parameters  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  were determined using the van't Hoff equation. The enthalpy values associated to the U(VI) retention onto  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , determined by the temperature dependence of the stability constants, testify that the formation of the complex  $(\equiv\text{PO})_2\text{UO}_2$  (55 kJ/mol) is endothermic, while no influence of the temperature was observed for the formation of the complex  $(\equiv\text{ZrOH})_2\text{UO}_2^{2+}$ . The adsorption reaction of the last complex is then driven by entropy. In addition, calorimetric measurements of uranium sorption onto  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  were carried out to directly quantify the enthalpy associated to the retention processes.